(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeidenummer: 91106870.8

2 Anmeldetag: 27.04.91

(i) Int. Cl.5: **C07D** 207/408, C07D 207/38, C07D 403/12, C07D 207/404, C07D 405/12, A01N 43/36

Priorität: 10.05.90 DE 4014941 08.03.91 DE 4107394

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.11.91 Patentblatt 91/46

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

7 Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Krauskopf, Birgit, Dr. Kicke 19 W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE) Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr. August-Kierspel-Strasse 151

W-5060 Bergisch Gladbach(DE) Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Gruenstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE) Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.

Kriescherstrasse 81 W-4019 Monheim(DE) Erfinder: Fischer, Reiner, Dr. Nelly-Sachs-Strasse 23 W-4019 Monheim 2(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.

Unterbuescherhof 22 W-5653 Leichlingen 1(DE)

(54) 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate.

(I) Es werden neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c|c}
A & R-O & X \\
\hline
 & Z_n \\
\hline
 & O
\end{array}$$

bereitgestellt, in welcher

für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht, Υ

Ζ für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

für eine Zahl von 0-3 steht,

für Wasserstoff oder für die Gruppen

-CO-R1, -CO-O-R2 oder E9

steht, in welchen

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

- R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- A für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht,

oder worin

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen Carbocyclus bilden und für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

Die neuen Verbindungen der Formel (I) besitzen eine hervorragende herbizide, insektizide und akarizide Wirksamkeit.

Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et. al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenyl-pyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist.

In DE-A 3 525 109 werden ähnlich strukturierte 1-H-3-Arylpyrrolidin-2,4-dione offenbart, die als Zwischenprodukte für Farbstoffsynthesen verwendet wurden.

Es wurden nun neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate gefunden, die durch die Formel (I) dargestellt sind,

15

$$\begin{array}{c|c}
A & R-O & X \\
\hline
 & Z_n \\
\hline
 & O
\end{array}$$

20

25

30

35

in welcher

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff oder für die Gruppen -CO-R¹, -CO-O-R² oder E®

steht, in welchen

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

A für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Aikyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht,

40 oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen Carbocyclus bilden und

E[®] für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

Im folgenden seien die folgenden Untergruppen definiert:

(la): Verbindungen der Formel (l) worin R = Wasserstoff,

(lb): Verbindungen der Formel (l) worin R = COR1,

(Ic): Verbindungen der Formel (I) worin R = COOR2.

(Id): Verbindungen der Formel (I) worin R = E° für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion

Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (la)

55

50

in welcher A, B, C, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man

(A)

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

5

10

15 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und

R3 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)

25

20

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

30

in welcher A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (la),

35

40

45

55

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Säurebindemittels,

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)

5 R1-CO-O-CO-R1 (IV)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt,

(C)

Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)

15

20

10

$$\begin{array}{c|c}
0 \\
R^{2}O-C-O & X \\
\hline
A & & & \\
N & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Z_{n} \\
Y & & (Ic)
\end{array}$$

25 in welcher

A, B, C, X, Y, Z, \mathbb{R}^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (la)

30

35

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (V)

40 R2-O-CO-CI (V)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfals in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

D١

Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I)

50

45

55

in welcher X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (la)

in welcher X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)

$$R^5$$

$$Me_sOH_t (VI) R^4-N-R^6 (VII)$$

20 in welchen

5

10

25

30

35

40

45

50

55

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,

s und t für die Zahlen 1 und 2 und

R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl

stehen.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) sich durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Bevorzugt sind 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), in welcher

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel

-CO-R¹ oder -CO-O-R² oder E^{Θ} (Ib) (Ic) (Id)

steht, in welchen

Für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl und Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;

für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen- und C1-C6-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen- und C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy- C_1 - C_6 -Alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl steht,

A für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-

alkyl, C_1 - C_{10} -Alkylthio- C_2 - C_6 -alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl- C_1 - C_6 -Haloalkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Hetaryl oder Aryl- C_1 - C_6 -alkyl steht,

B für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C1-C12-Alkyl, C1-C8-Alkoxyalkyl steht,

6 oder worin

15

20

30

40

50

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3 bis 8-gliedrigen Ring bilden,

E* für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in welcher

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel

$$-CO-R^1$$
 oder $-CO-O-R^2$ oder E^Θ
(Ib) (Ic) (Id)

steht, in welchen

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht, für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Alk

Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls duch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,

gegebenenfalls für durch Halogen- und C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl steht, für gegebenfalls durch Halogen, Amino und C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl

steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl steht,

A für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Haloalkyl-C₁-C₄-Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Hetaryl oder Aryl-C₁-C₄-alkyl steht,

B für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C1-C10-Alkyl, C1-C6-Alkoxyalkyl steht,

45 oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3 bis 7-gliedrigen Ring bilden,

E* für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I). Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in welcher

X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,

Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,

Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,

55 n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel

-CO-R¹ oder -CO-O-R² oder
$$E^{\Theta}$$
 (Ib) (Ic) (Id)

steht, in welcher

5

10

15

20

30

R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxyl-C₂-C₄-alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht, für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Nitro- substituiertes Phenyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy- substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkylsteht, für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁ε-Alkyl, C₂-C₁ε-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, Nitro susbtituiertes Aryl, Pyridin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, Indol, Thiazol oder Aryl-C₁-C₃-alkyl steht,

B für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl steht, oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3 bis 6-gliedrigen Ring bilden,

E* für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel I.

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-2,6-Dichlorphenylacetyl-alaninethylester,so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

H₃C C1
$$\frac{1. \text{ Base}}{2.\text{H}^+}$$
 $\frac{\text{H}_3\text{C}}{\text{H}_3\text{C}}$ $\frac{1. \text{ Base}}{\text{H}_3\text{C}}$ $\frac{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}_1}$

Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5-isopropyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5-cyclopentyl-pyrrolidin-2,4- i dion und Acetanhydrid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

Verwendet man gemäß Verfahren C 3-(2,4-6-Trimethylphenyl)-5-phenyl-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

Verwendet man gemäß Verfahren D 3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2-indolyl)-pyrrolidin-2,4-dion und Methylamin, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

A, B, X, Y, Z, n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben sind teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminosäuree15 ster der Formel (II), wenn man

a) Aminosäurederivate der Formel (VIII),

PACO2R7

(VIII)

25 in welcher

30

R⁷ für Wasserstoff (VIIIa) und Alkyl (VIIIb) steht und

A die oben angegebene Bedeutung haben mit Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (IX)

Y COHal

in welcher

 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Chlor oder Brom steht,
 acyliert (Chem. Reviews 52 237-416 (1953);
 oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (Ila),

A CO_2R^7 B X

H N Z

O Z

O Z

in welcher

55

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁷ für Wasserstoff steht, verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968).

Beispielhaft seien folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:

- 1. N-2,4-Dichlorphenyl-acetyl-glycinethylester
- 2. N-2,6-Dichlorphenyl-acetyl-glycinethylester
- 3. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-alanin-ethylester
- 4. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-valin-ethylester

5

10

15

20

35

40

- 5. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-leucin-ethylester
- 6. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-methionin-ethylester
- 7. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-phenylalanin-ethylester
- 8. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-tryptophan-ethylester
- N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-isoleucin-ethylester
 - 10. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-glycin-methylester
 - 11. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-alanin-ethylester
 - 12. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-valin-ethylester
 - 13. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-leucin-ethylester
 - 14. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-isoleucin-ethylester
 - 15. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-methionin-ethylester
 16. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-phenylalaninethylester
 - 17. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-tryptophan-ethylester
 - 18. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-(4-chlorphenyl)-alanin-ethylester
- 19. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-S-methyl-cystein-ethylester
 - 20. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-S-benzyl-cystein-ethylester
 - 21. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-O-methyl-threonin-ethylester
 - 22. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-tert.-butyl-alanin-ethylester
 - 23. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-histidin-ethylester
- 24. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-O-methyl-tyrosin-ethylester
 - 25. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclopropan-carbonsäure-methylester
 - 26. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclopentan-carbonsäure-methylester
 - 27. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclohexan-carbonsäure-methylester
 - 28. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-amino-isobuttersäure-methylester
- 29. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2-ethyl-2-amino-buttersäure-methylester
 - 30. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2-methyl-2-amino-buttersäure-methylester
 - 31. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2-methyl-2-amino-valeriansäure-methylester
 - 32. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2,3-dimethyl-2-amino-valeriansäure-methylester Beispielhaft seien folgende Verbindungen der Formel (IIa) genannt:
 - 1. N-2,4-Dichlorphenyl-acetyl-glycin
 - 2. N-2,6-Dichlorphenyl-acetyl-glycin
 - 3. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-alanin
 - 4. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-valin
 - N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-leucin
 - N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-methionin
 - 7. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-phenylalanin
 - 8. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-tryptophan
 - 9. N-(2,6-Dichlorphenyl-acetyl)-isoleucin
 - N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl-glycin
 N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-alanin
 - 12. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-valin
 - 13. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-leucin
 - 14. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-isoleucin
 - 15. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-methionin
 - 16. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-phenylalanin
 - 17. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-tryptophan
 - 18. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-(4-chlorphenyl)-alanin
 - 19. N-(2.4.6-Trimethylphenyl-acetyl)-S-methyl-cystein
 - 20. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-S-benzyl-cystein
- 55 21. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-O-methyl-threonin
 - 22. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-tert.-butyl-alanin
 - 23. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-histidin
 - 24. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-O-methyl-tyrosin

- 25. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclopropancarbonsäure
- 26. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclopentancarbonsäure
- 27. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-cyclohexancarbonsäure tancarbonsäure
- 28. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-isobuttersäure
- 29. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2-ethyl-2-amino-buttersäure-methylester
- 30. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2-methyl-2-amino-buttersäure-methylester
- 31. N-(2,4,6-Trimethylphenyi-acetyl)-2-methyl-2-amino-valeriansäure-methylester
- 32. N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-2,3-dimethyl-2-amino-valeriansäure-methylester

Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (IX) und Aminosäuren der Formel (VIIIa) nach Schotten-Baumann (Organikum 9. Auflage 446 (1970) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin) erhältlich.

Verbindungen der Formel (VIIIa) und (VIIIb) sind bekannt oder aber nach im Prinzip bekannten Literaturverfahren einfach herstellbar.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) in welcher A, B, X, Y, 75 Z, n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle üblichen inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glylkoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

Als Deprotonierungsmittel können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Recktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb, eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der 55 Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (Ba) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ($\text{B}\alpha$) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ba) auch bei der

55

5

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C_e-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxylethyl)-amin

Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ($B\alpha$) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) umsetzt.

10

15

45

Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) als Reaktionskomponente der Formel (IV) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (la) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (la) mit Chlorameisensäureestern der Formel (V) umsetzt.

Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBC, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bei Verwendung der Chlorameisensäureester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende (Chlorameisensäureester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (la) mit Metallhydroxiden (VI) oder Aminen (VII) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) werden die Ausgangsstoffe der Formel (la) bzw. (VI = oder (VII) im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

H₃C OH CH₃ CH₃

20

10

15

124,9 g (0,428 Mol) N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-valinmethylester werden in 430 ml abs. Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 51,6 g Kalium-tert.-butylat (95 %ig) wird unter DC-Kontrolle unter Rückfluß erhitzt. Man rührt in 500 ml Eiswasser ein, trennt das Toluol ab und tropft die wäßrige Phase bei 0-20 °C in 600 ml 1N HCl. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform/Methyl-tert.-butyl-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute:

51,5 g (= 46,4 % d.Th.) der illustrierten Verbindung Fp. 126 °C

Beispiel 2

H3C CH3

H3C CH3

CH3

CH3

40

35

30

5,46 g (20 mmol) 5-Isobutyl-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-pyrrolidin-2,4-dion werden in 70 ml Methyl-tert.-Butyl-Ether suspendiert und mit 3,4 ml (20 mmol) Hünig-Base versetzt. Bei 0-10°C werden 2,52 ml (20 mmol) Pivaloylchlorid in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zugetropft und enschließend unter Dünnschichtchromatographie-Kontrolle weitergerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, nachgewaschen und das Filtrat einrotiert. Nach SC an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester 1:1 und Kristallisation aus Methyl-tert.-butyl-Ether/n-Hexan erhielt man 2,14 g (29,9 % d.Th.) der illustrierten Verbindung vom Schmp. 154°C.

Beispiel 3

4,19 g (20 mmol) 5-Isopropyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-pyrrolidin-2,4-dion werden in 70 ml Methyl-tert.butyl-Ether suspendiert und mit 3,4 ml (20 mmol) HÜnig-Base versetzt. Bei -70°C tropft man 1,92 ml (20 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Einrotieren wird der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser 20 gewaschen, getrocknet und erneut einrotiert. Nach Kristallisation aus Methyl-tert.-butyl-Ether/n-Hexan erhält man 2,6 g (= 39,3 % d.Th.) der illustrierten Verbindung vom Schmp. 190°C.

Die folgenden Verbindungen der Tabellen 1, 2 und 3 können in Analogie zu den Beispielen 1, 2 bzw. 3 hergestellt werden.

25

6

15

30

35

40

45

50

5																	
			Fp⁰ C														
10		_	æ	I	x	H	CH ₃	CH ₃	C2H5	CH ₃	СНЗ		l 1	5,	×	×	T
15		(Ia)				H3)2					H ₇	-(CH2)5-	-(CH2)4	-(CH ²)		3)3	$cH_2cH(cH_3)_2$
20		<u>,</u> .	A	Ħ.	СНЗ	CH(CH ₃) ₂	снз	C2H5	c_2H_5	C3H2	i-c ₃ H ₇				C_2H_5	C(CH	CH2C
25		× HO O	2 _n	Ħ	Ħ	x	æ	×	×	Ħ	Ħ	H	H	H	x	H	ĸ
30		A-H-NH	>	ប	CI	CI	CI	CJ	C1	ប	C	ប	ច	ច	ប	ប	CI
35			×	CI	ប	ວ	<u>2</u>	ច	C1	CI	ប	C	ប	ដ	C	C1	C
40	Tabelle 1		BspNr.	4	ហ	9	2	80	6	10	11	12	13	14	15	16	17

		1							
5									
10		Fp⁰ C							
		83	æ	x	I	Ħ		x	x
15 20			CH ₃	CH2-S-CH3	s-ch ₃	CH2-S-CH2-C6H5	36 H5	# Z	¥
		V	± / ½	CH2-C	CH2-	CH2-8	CH2-(CH_Z	CH2
25		2n	×	Ħ	Ħ	H	×	x .	Ħ
30	(bunz	*	G1	CJ	CJ	ដ	Cl	C1	ប៊
35	Fortset	×	ជ	ច	C	ដ	CJ	ប	C1
40	Tabelle 1 (Fortsetzung)	BspNr.	18	19	20	21	22	83	24
45									

50

. 55

EP 0 456 063 A2

5 10		В Fp°С	æ	x	I	H	x	H	I	Н > 230		CH ₃	C2H5	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ - 225	
20		A	×	снз	CH(CH ₃) ₂	x	снз	CH(CH ₃) ₂	H	снз	снз	C2H5	C2H5	C ₃ H ₇	i-c ₃ H ₂	•	
25		Zn	6-C1			×		x	6-CH3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH3	
30	(Bun:	>	Ħ	I	×	CH3	снз	CH3	снз	снз	CH3	CH3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	снз	
35	Fortset2	×	ច	Cl	C	СНЗ	CH3	CH ₃	СНЗ	СНЗ	CH3	СНЗ	CH3	СНЗ	CH3	СНЗ	
40	Tabelle 1 (Fortsetzung)	BapNr.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	
45																	

5													
10		Fp⁰ C			> 220								
		В	x	I	I	×		Ħ	Ħ	Ħ		x	x
15								13 E		, H ₅			
20		A	C2H5	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	СН ³	C ₂ H ₅	CH2-CH2-S-CH3	CH2-S-CH3	CH2-S-CH2-C6H5	CH2-C6H5	H N CH2	CH2 NH
25		2 _n	6-CH ₃		6-CH3	6-CH ₃ CH,	1	6-CH3	6-CH3	6-CH3	6-CH ₃	6-СН3	6-CH ₃
30	(Buna	> -	CH3	снз	снз	CH3	•	CH3	CH3	СНЗ	CH3	снэ	CH ₃
35	(Fortset2	×	СНЭ	CH3	CH3	CH3	•	CH ₃	CH3	CH3	снз	CH3	СНЗ
40	<u>Tabelle 1</u> (Fortsetzung)	BspNr.	41	42	43	4		45	46	47	48	6	20

5		Fp°C							٦	3)2	H2-	C(CH ₃) ₂	H ₂)8-
10	•	R1	снз	снз	C(CH ³) ³	снз	(сн ³) ⁵ сн-	-э ^є (Eнэ)	$cH_{3}-(cH_{2})_{3}-$	C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂	- ² нэ-э ^ε (Енэ)	(CH3)2CH-C(CH3)2	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -
20	(Ib)	α	F	н	H	CH3	CH ₃	СНЗ	снз	снз	снз	снз	снз
25	×	-Z _n	x	CH3	СНЗ	CH3	CH ₃	СНЭ	cH ₃	СНЗ	снз	снз	снз
	- Tr m	, 0 2 u	Ħ	Ħ	X	Ħ	Ħ	I	Ħ	x	x	Ħ	Ħ
30		: ≻ ;	CI	CJ	CJ	CI	Cl	C	ច	ប៊	CI	ເງ	ប
35		×	C1	ប	CI	CI	ប	ជ	C	CI	ប	G 1	G
40	Tabelle 2	BspNr.	51	52	53	54	55	26	25	ა ფ	89	09	61

EP 0 456 063 A2

		Fp° C						
5				10				
10		ន1	C1 CH3	C4H9-CH-C2H5	C1 CH ₃	^{Н3С-0}	н ₃ с-о—х	H ₃ C
15							H H	
20		æ	СНЗ	CH ₃	CH3	СНЗ	СНЗ	снз
25		Ą	снз	снэ	CH ₃	CH ₃	снз	снз
		Zn	æ	x	æ	æ	×	x
30	(funz)	>-	C1	ü	CI	CJ	CJ	61
35	(Fortsetzung)	×	CJ	ິບ	CI	CJ	CI	G
40	Tabelle 2	BspNr.	82	£ 9	64	65	99	29

5		₽p° C						
10			н3с-8-сн2-	CH ₃	CC2H5	OCH3	осн3	
15		R1	нзс	ρ^ <u>^</u> ρ	0~0		8~~	нзсот
20		ω	снз	. CH ₃	снз	CH ₃	CH ₃	CH ₃
25		K	снз	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH3
		2 _n	Ħ	ж	æ	x	æ	×
30	(Sunz	>-	CI	ប	61	ប	ប	2
35	Fortse	×	ប៊	CJ	C1	ច	ច	ប៊
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	89	69	20	71	7.2	£2

EP 0 456 063 A2

5		Fp⁰ C					
10			CH ₃	${\leftarrow}$	\downarrow	NO ₂	
15		R1		E H	H ³ C		NOS
20		æ	СНЗ	СНЗ	CH ₃	CH ₃	CH ₃
25		4	снз	CH ₃	CH3	CH ₃	снз
30		2 ⁿ	æ	æ	Ħ	ж	Ħ
35	tzung)	>-	Cl	C1	C1	C	CI
••	2 (Fortsetzung)	×	ü	ច	C1	ជ	C1
40		.Nr.					
45	Tabelle	BspNr.	74	75	92	7.2	78

EP 0 456 063 A2

5		Fp⁰ C					
10			\downarrow	5 			
15		R1	NZO		\\\\ 5	C1	
20		В	снз	снз	снз	CH3	CH3
2 5		K	СНЗ	СНЗ	CH ₃	СНЗ	снз
30		Zn	Ħ	x	π	#	æ
35	tzung)	>-	C1	C1	CJ	ប៊	ច
	Fortse	×	C1	G	ប	Cl	CI
40	<u>Tabelle 2</u> (Fortsetzung)	-Nr.					
45	Tabe	BspNr.	62	80	81	6 0	83

5		Fp ^o C										
10				SCH-	3c-	сн ₃ -(сн ₂) ₃ -	C2H5-C(CH3)2	(сн ³) ³ с-сн ² -	(сн ₃) ₂ сн-с(сн ₃) ₂	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	CH ₃	С4 ^{Н9-СН-С} 2 ^{Н5}
15		R1	СНЗ	(CH ₃) ₂ CH-	(CH ₃)	СН3- ((C2H5-((сн3)	(CH ³)	CH ² =Cl	C1 H ₃ C	C4H9-
20		æ	снз	снз	СНЗ	снэ	снз	снз	снз	снз	СНЗ	снз
25		4	C_2H_5	c_2H_5	c_2H_5	C2HS	C2HS	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅
30		Zn	I	H	×	I	x	x	æ	x	Ħ	x
	(gunz	>	CJ	CJ	CJ	CI	ប	ເງ	ប៊	CI	CJ	C
35	(Fortsetzung)	×	CJ	CI	CJ	ប	ប	ប	CI	ប	ü	C
40	Tabelle 2	BspNr.	84	82	98	87	8	68	90	91	26	63
45	H	띠										

EP 0 456 063 A2

Tabelle 2 (Fortsetzung) BspNr. X Y 94 Cl Cl 95 Cl Cl	(Fortset C1	Y C1	м н н н н н н н н н н н н н н н н н н н	C 2H5 C 2H5	20 B CH3	C1 C	10 EH	0 0 0 1 5
96	C1 C1	C1	ж ж	C2H5 C2H5	СН ₃	H ₃ C-0 H ₃ C-0 H ₃ C-0 H ₃ C	сн3	·
8 6	G G	ច ច	= =	C2H5	CH ₃	H ₃ C-S-CH ₂ -	, 2 , 2	
100	C1	G	æ	C ₂ H ₅	CH3		, сн ₃	
101	ប	ប៊	æ	C ₂ H ₅	СНЗ	OCH ₃	m	

EP 0 456 063 A2

5		Fp⁰ C						
10								
		R1	OCH ₃		CH ₃	13		NO 2
15		Œ		3 н3со-	× ×	3 EH33	3 H ₃ C	. 6
20		В	fs CH ₃	ts cH3	1 ₅ CH ₃	H ₅ CH ₃	H ₅ CH ₃ 1	H ₅ CH ₃
25			C2H5	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5
30	C E	2 _n	×	H	#	H	# 	#
35	(Fortsetzung)	>-		1 C1	1 C1	1 61	1 C1	1 01
		×	CI	Cl	ü	ប	ប	ច
40	Tabelle 2	BspNr.	8	(P)	4	ហ	9	2
45	Tab	Вер	102	103	104	105	106	107

Ç

EP 0 456 063 A2

40 4 5	35		30	25	20	15	10	5
Tabelle 2 (Fortsetzung)	(Fortset	(gunz						
BspNr.	×	>-	2 _n	A	æ	R1		Fp⁰ C
108	ប	CI	Ξ	C ₂ H ₅	снз	NOZ		
109	C1	ច	Ħ	c ₂ H ₅	CH3 OSK	Z _N Z		
110	CJ	C1	x	C2H5	CH ₃	\vec{c}		
111	CI	C 3	æ	c ₂ H ₅	снз	Q ²		
112	G	CI	×	C2H5	CH ₃	C1		
113	CI	CJ	I	C2HS	снэ		/	

EP 0 456 063 A2

		Fp° C										
5									3)2	1		
10				(CH ₃) ₂ CH-) ³ C-	(CH ²)3-	C2H5-C(CH3)2	- ² но-о ^є (єно)	(сн ³) ² сн-с(сн ³) ²	сн2=сн-(сн2)в-	CH3	C4H9-CH-C2H5
15		R ₁	CH3	(CH ₃	(сн3	CH3-	C2H5	(СН3	ССНЗ	CH2=	H ₃ C	C4H4
20		8	C2H5	C2H5	C_2H_5	c_2H_5	C ₂ H ₅	C2H5	C2HS	C2H5	c ₂ H ₅	C2H5
25		A	C2H5	C2H5	C_2H_5	$c_{2}H_{5}$	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5
30		2 ⁿ	x	Ħ	ĸ	I	I	×	x	¥	x	I
	(bunz	>-	່ວ	ບ	CJ	CJ	ប	ប	CJ	1	ü	C
35	Tabelle 2 (Fortsetzung)	×	ប	CI	C	Cl	ü	CJ	ច	C	C1	CJ
40	1118 2 (BspNr.		. 10	•0		s o	6	0		8	ო
45	Tabe	Вер	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123

EP 0 456 063 A2

45	40	35	30	25	20	15	10	5	
Tabelle	Tabelle 2 (Fortsetzung)	tzung)							
BspNr.	×	*	$^{2}_{n}$	V	Д	R1		Fp⁰ C	
124	C1	ប៊	x	c ₂ H ₅	C2H5		CH3		
125	ü	C1	н	C2H5	C2H5	н ₃ с-о	CH ₃		
126	CI	C1	Ħ	C2H5	C2H5	н ₃ с-о	CH ₃		
127	C1	CI	×	C2H5	C2H5	H ₃ C			
128	ü	c ₁	I	C2H5	C2HS	H3C-S-CH2-	į,		
129	CJ	ជ	×	C2HS	C2H5		CH ₃		
130	ü	CI	I	C2H5	C2H5		C ₂ H ₅		

5		Fp° C						
10			оснз	ı		GH ₃	1	\downarrow
15		R1		OCH ₃	н3со-	ō	CH3	нзс
20		В	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2HS	C2H5
26		A	c ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5
30		2 _n	æ	±	æ	x	×	Ħ
	(Buna	> -	c1	C1	CJ	ü	CI	C
35	(Fortsetzung)	×	CI	CI	C1	បី	C	CI
40	~	<u>r</u> .						
45	Tabelle	BspNr.	131	132	133	134	135	136

EP 0 456 063 A2

5		Fp° C							
10			NOS			5 15			
15		H.	\smile	Nos	020		₹ 5	CI	
20		£	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5
25		Ą	C2H5	C2H5	c ₂ H ₅	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5	C2HS
30		$_{\rm n}^{\rm z}$	н	æ	x	x	æ	ĸ	Ħ
	(Bunz	>-	CI	C1	បី	C	ច	ប	ប
35	2 (Fortsetzung)	×	C1	C1	C1	C	ច	C1	
40	Tabelle 2	BspNr.	137	138	139	140	141	142	143

		Fp° C										
10				3)2CH-	3)3C-	CH3-(CH ²)3-	C2H5-C(CH3)2	-2H3-ЭE(EH3)	(сн ³) ² сн-с(сн ³) ²	CH2=CH-(CH2)8-	$\begin{array}{c} c_1 \\ \\ H_3 c \\ \end{array}$	C4H9-CH-C2H5
15		R1	СНЗ	CH ₂	(CH ₂	CH3	r ₂ H ₅	(CH	(CH;	CH2.	Ĭ,	CAH.
20		8	снз	CH3	CH ₃	снз	снэ	снэ	снз	снз	снз	CH3
25		A	C ₃ H ₂	C3H2	c_{3H_7}	C3H2	C ₃ H ₂	C3H2	C ₃ H ₇	C3H7	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
30		2 ⁿ	ĸ	X	Ή	I	I	I	x	x	Ξ	Ħ
	(gunz	>-	ប៊	ប	ជ	ប	ច	ប៊	C1	G	CI	C
35	<u>Tabelle 2</u> (Fortsetzung)	×	c ₁	CJ	CJ	CJ	បី	បី	ប៊	ວ	ບ	ច
40	11e 2 (BspNr.		10	s		œ	6	0		8	m
45	Tabe	Ввр	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153

EP 0 456 063 A2

5		Fp° C								
10			c1 CH ₃	CH3 CH3	CH ₃	ſ	н ₃ с-s-сн ₂ -	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~		осн ³
15		R1	U U	H ³ C-0-	H3C-0—	H ₃ C H ₃ C	H ₃ C-	ہ^^ہ	ە [~] ە	
20		В	CH3	снз	снэ	снз	снэ	СНЭ	снз	CH3
25		4	C3H7	c ₃ H ₇	C3H2	c ₃ H ₂	C3H2	c ₃ H ₇	C3H2	C3H2
30		2 _n	æ	Ħ	Ħ	Ħ	æ	æ	Ħ	Ħ
	(bunz	>-	CJ	CJ	ເາ	ច	CJ	CJ	CJ	CJ
35	(Fortset	×	C	CJ	CI	C1	CI	ü	CJ	CI
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	154	155	156	157	158	159	160	161

5		Fp ^o C							
3			I	ı	СНЗ		1	ZON,	ı
10		R1	OCH ₃		5	E T		Ž	No. 2
15		-	m	э нэсо	m	m	3 H ₃ C-	m	m
20		æ	2 СН3	CH ₃	CH ₃	7 CH ₃	2 сн3	7 CH ₃	7 CH ₃
25		V	C ₃ H ₇	C3H2	C ₃ H ₇	C ₃ H ₂	C3H2	C3H7	C ₃ H ₇
		2 _n	×	Ħ	x	I	Ħ	±	I
30	(Fortsetzung)	*	បី	CJ	CI	C1	ប៊	បី	CI
35		×	G	ជ	ច	5	61	G	
40	Tabelle 2	BspNr.	162	163	164	165	166	167	168

EP 0 456 063 A2

		Fp⁰ C										
5		12,										
10			\Diamond	ç Ç		\Diamond		снз	(сн ³) ² сн-	-э ^е (Енэ)	CH3-(CH2)3-	C2H5-C(CH3)2
15		R1	0 ₂ N-			C1-						
20		В	снз	снз	CH ₃	снз	CH3	снз	CH3	CH ₃	снэ	снз
25		«	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C3H2	C3H2	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	i-C ₃ H ₇
25		z_n	Ħ	×	±	ĸ	æ	×	H	H	H	H
30	(Bunz	¥	C1	CJ	ü	CJ	ច	CI	ເວ	G1	Cl	Cl
35	(Fortsetzung)	×	ເວ	घ	ជ	ដ	CJ	ເວ	C1	C1	ប	. С1
40	Tabelle 2 (BspNr.	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178

EP 0 456 063 A2

		Fp° C									
5		-		2(EH:	8						
10			(сн ₃) ₃ с-сн ₂ -	(сн ³) ⁵ сн-с(сн ³) ⁵	СН2=СН-(СН2)8-	CH ₃	ρ <u>—</u>	cı CH3	CH ₃	CH3	ſ
15		n1	2)	S)	CH	C1-H ₃ C-	CA	υυ	н ³ с-0-	н ³ с-о-	H 3C
20		æ	снз	снз	снз	снз	снз	СНЗ	снз	снз	cH3
		4	i -C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i -C3H7	i-C ₃ H ₂	i -C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇			
25											
		2 _n	I	Ξ	Ħ	Ħ	Ħ	I	x	x	Ħ
30	(gunz	>	Cl	ជ	G	ប៊	ច	C1	ü	ຜ	CI
35	(Fortset	×	ប	CI	61	CJ	C1	CJ	ប៊	Cl	:
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	179	180	181	182	183	184	185	186	187

EP 0 456 063 A2

5		Fp° C								
10		R1	нзс-s-сн2-	CH ₃	$\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	OCH ₃	осн3		CH ₃	e de de
15			снз	H 3	снз	снз	CH ₃	сн ³ н ³ со-	снз	снз
20		B	i-c ₃ H ₇ C	i-c ₃ H ₇ CH ₃	i-C ₃ H ₇ C	i-C ₃ H ₇ C	i-C ₃ H ₇ C	i-C3H7 C	i-c ₃ H ₇ c	i-c ₃ H ₇ C
25		Z _n A	ï	ï.	T.	æ		æ	æ	I
30	(bunz	> -	CI	c ₁	C1	CI	C	ย์	c ₁	C1
35	(Fortsetzung)	×	C1	G1	ច	CI	CI	5	G	
40	Tabelle 2 (BspNr.	188	189	190	191	192	193	194	195

		Fp° C							
5				·					
10				NO ₂	No.2		G C		
15		R1	н ₃ с	~		OZN	~	-	C1
20		æ	CH3	снз	СНЗ	CH ₃	снз	CH3	снз
25		K	i-C ₃ H ₇	i-C3H7	i -C3H7	i-C ₃ H ₇	i-C3H7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
		2n	x	x	x	æ	×	×	x
30	tzung)	>-	ដ	ເວ	C	C1	CJ	ü	CI
35	(Fortsetzung)	×	ប	CI	C1	C1	CI	CI	CJ
40	Tabelle 2	BspNr.	196	197	198	199	200	201	202

EP 0 456 063 A2

		Fp ^o C											
5							3,	3)2	H2-	(сн ³⁾ 2сн-с(сн ³⁾ 2	H2)8-	E H.	2H5
10				့်က	нз) 2СН-	H3)3C-	$CH_3 - (CH_2)_3 -$	с ₂ н ₅ -с(сн ₃₎₂	сн ₃) ₃ с-сн ₂ -	нз) 2сн-	сн ₂ =сн-(сн ₂)в-	$C1 \longrightarrow CH_3$	C4H9-CH-C2H5
15		R1		СНЭ	5)	ຽ	СН	ຽ	ט)	0)	H)	Ŧ.	2 A
20		B	i-с ₃ н ₇ сн ₃	1	4-	٦.	4_	1	4	4	4.	4	- 4 -
25		¥	i-C3H7	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH2)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-
		z_n	×	×	Ħ	Ħ	I	I	x	Ξ	×	Ħ	Ħ
30	(gunz	¥	C1	C1	CI	C	CI	CJ	ដ	CI	CI	C1	CJ
35	Fortset	×	CI	ដ	CI	C	Cl	CJ	ជ	CI	ü	ច	C)
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	203	204	205	206	202	208	509	210	211	212	213
45													

EP 0 456 063 A2

5		Fp⁰ C							
10			⟨ CH ₃	CH ₃	CH ₃		¹ 2-	CH ₃	C2HS
15		R1	610	H ₃ C-0-	H3C-0-	H ₃ C	н ₃ с-s-сн ₂ -		
20		æ	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -
25		A	5) -	- (C	(C)	- (C	- (Ci	: : :	:D) -
30	_	2 _n	X	Ħ	Ħ	_ =	æ	Ħ	æ
35	tzung)	*	C1	Cl	C1	CJ	CI	CI	CI
	Fortse	×	CJ	CI	:	CI	C1	G	ជ
40 .	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BapNr.					_		
45	Tabe	Bsp.	214	215	216	217	218	219	220

EP 0 456 063 A2

5		₽p° C						
10			еноо 🙏	Ţ	\downarrow	CH ₃	Ļ	人
15		R1		OCH ₃	Н3со		e Ho	H_3 C
20		В	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-
25 30		Z _n A)-) - H	H) **	H) - H
35	tzung)	*	c ₁	C1	CJ	C1	C1	CJ
40	(Fortse	×	C1	C1	5	G 1	ច	C1
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	221	222	223	224	225	226

45	40	35	30	25	15 20	10	5
Tabelle	Tabelle 2 (Fortsetzung)	etzung)					
BspNr.	×	>	2n	A B	R1		₽p⁰ C
227	C1	C1	æ	-(CH ₂)4-		NO2	
2 2 8	ເວ	່ເວ	#	-(CH ₂)4-	NOS	\downarrow	
528	CJ	C	Ħ	-(CH ₂) ₄ -	NZO		
230	ច	ប៊	×	-(CH ₂) ₄ -		5	
231	C1	CJ	×	-(CH ₂) ₄ -	Ų 5		
232	ເວ	C1	Ħ	-(CH ₂)4-		\downarrow	
233	. 01	CJ	Ħ	-(CH ₂) ₄ -			

5		Fp ^o C						2					
10)2CH-	сн ₃ -(сн ₂) ₃₋	с ₂ н ₅ -с(сн ₃) ₂	-сн ₃)зс-сн ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-C(CH ₃) ₂	CH ₂ =CH-(CH ₂)8-	>	_> _{CH3}	C4H9-CH-C2H5	
15		R1	CH3	(CH ₃) (CH ₃)	CH ₃ -	C2H5	(CH ₃	(CH ₃	CH2=	CI	H ³ C-	C4H9	- 63
20		В	-2		.)2-	.)5-	.)5-	.)5-) I		. 35-	. 2 - 2	.)8-
25		4	- (сн ₂	- (CH2) - (CH2)	-(CH ₂	-(CH ²)2-	-(CH2)2-	-(CH ₂)2-	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ²)2-	-(CH ₂)5-	-(CH ₂)8-
30		Zn	I	z z	I	æ	×	æ	π	;	I	I	Ħ
	(gunz	>-	CI	ភ ភ	CI	ប៊	CI	ប	ច		CI	CI	ដ
35	(Fortsetzung)	×	CI	ចច	C	C	CI	CJ	ວ		ប៊	CI	ប
40		i.											
45	Tabelle 2	BspNr.	234	235 236	237	238	239	240	241		242	243	244

45	40	35	30	25	20	10	5
Tabelle 2 (Fortsetzung)	(Fortsel	tzung)					
BspNr.	×	>-	2 _n	AB		R1	Fp⁰ C
245	ប	ដ	æ	-(CH ₂) ₅ -	н ₃ с-0- н ₃ с-	лс-о— Нзс снз	
246	CI	C1	Ħ	-(CH ₂) ₅ -	Н3С-0- Н3С-0-	CH3	
247	G1	CI	æ	-(CH ₂) ₅ -	DE H	ĺ	
248	G	ច	Ħ	-(CH ₂) ₅ -	щ	H3C-S-CH2-	
249	Cl	ប	=	-(C ₂ H ₂)5		CH ₃	
250	CJ	C1	Ħ	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	
251	C1	CI	æ	-(CH ₂) ₅ -		OCH ₃	

5		Fp⁰ C							
10		R1	осн3		CH ₃	CH ₃		NO ₂	ON SO2
15		æ		5- H ₃ CO—	. l		5- H ₃ CT	ر س	
25		*	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ²) ² -	-(CH ₂)-	-(CH ₂) ₅ -
		2 _n	Ħ	Ħ	x	Œ	I	x	x
30	tzung)	*	បី	ü	ប	C1	CI	CI	C1
35	2 (Fortsetzung)	×	CJ	ប៊	ຕ	61	CJ	ü	
40	Tabelle 2	BspNr.	252	253	254	255	256	257	258

EP 0 456 063 A2

Tabelle 2 (Fortsetzung)
u ₇ #
: #
æ
Ŧ
×
(P-C1
6-01
6-C1
6-C1
снз н
I

EP 0 456 063 A2

		Fp⁰ C												132		152
5									нз							
10		R1	ო	C(CH ₃) ₃	снз	сн(сн ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	cH_3) $_2$ cH_2 c_1	сн ³) ² сн ² -0-с	CH2-S-CH3	CH ₃	is C		m	CH(CH ₃) ₂	с(сн ³)3
15		· · ·	CH3	ŭ	H U	CH	ŭ	ວັ	ŭ	H.	°~°	Υ		СНЗ	H U	ပိ
20		æ	×	æ	æ	×	Ħ	ĸ	×	Ħ	I	æ	Ħ	x	Ħ	x
25		Ą	снз	снз	x	×	Ħ	I	ı	I	Ħ	Ŧ	æ	снз	снз	снз
25		2 _n	Ħ	x	6-CH3	6-CH3	6-CH3	6-CH3	6-CH3	6-CH ₃	^Е но-9	^Е но-9	6-сн3	е-сн ³	6-CH3	6-сн3
30	(Bun:	> -	СНЗ	СНЭ	СНЗ	CH3	CH3	снэ	СНЗ	СНЭ	снз	СНЗ	СНЗ	СНЭ	СНЭ	СНЗ
35	(Fortsetz	×	СНЗ	CH ₃	СНЗ	CH ₃	снз	СНЭ	CH3	снз	снз	снз	снэ	CH3	CH3	снэ
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	270	271	272	273	274	275	276	277	278	27.9	280	281	282	283

5		Fp°C							188		213		<u>.</u> e	
10		R1	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C1	$C(CH_3)_2CH_2-0-CH_3$	cH2-s-cH3	CH ₃	C1		снз	CH(CH ₃) ₂	С(СН3)3	$C(CH_3)_2CH_2C1$	С(СН3)2СН2-0-СН3	CH ₂ -S-CH ₃
20		æ	×	Ħ	Ħ	×	Ħ	×	Ξ	H	H	H	\sim H	I
25		4	CH3	CH ₃	снз	снэ	CH ₃	снз	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	сн(сн3)2	CH(CH ₃) ₂	сн(сн ³) ²
30		Z _n		6-CH ₃ (6-снз (9-сн3	6-CH ₃ (6-CH ₃ (_	
	(bun	>-	СНЗ	CH3	снз	снз	снэ	снз	снз	снз	снз	снз	снз	снз
35	ortsetz	×	CH3	CH3	снз	снз	снз	снз	снз	CH ₃	СНЗ	снз	CH ₃	снз
40	<u> Tabelle 2</u> (Fortsetzung)	BspNr.												
45	Tabe	Bsp.	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295

5 Tabelle 2 (& & & & & & & & & & & & & & & & & & &	³⁵ (6un ₂	30	25	20	15	10	5
	×	>-	Zn	Ą	В	R1		Fpo
	снз	снз	6-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	æ		CH ₃	
	СНЗ	снз	6-CH ₃	сн(сн ³)2	×		ទី	
	CH3	CH3	^Е нэ- 9	CH(CH ₃) ₂	Ħ	<u> </u>		
	CH3	снз	6-CH3	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	I	снз		169
	СНЗ	снэ	6-CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	C2H5		
	CH3	CH3	6-CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	×	CH(CH3)5	2	
	CH3	снэ	6-CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C1	2CH2C1	
	CH3	СНЗ	6-CH3	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	×	C(CH ₃);	с(снз)2сн2-0-сн3	m
	снз	снз	€н⊃-9	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	×	CH2-S-CH3	снз	
	снз	снз	6-сн3	CH2CH(CH3)2	ĸ		СНЗ	
	CH3	снз	6-CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Ħ		<u></u>	

EP 0 456 063 A2

5	ę	Fр		184				m	
10			$\langle \overline{\rangle}$		2 (8)	e (8	с(сн ₃) ₂ сн ₂ с1	с(сн ₃)2сн2-0-сн ₃	сн ₂ -s-сн ₃
15	7	R.	<	CH ₃	СН(СНЗ)5	C(CH³)³	С(СН	С(СН	CH2-8
20	í	m	Ħ	Ħ	x	x	H	Œ	x
· 25		¥	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH C2H5	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ² C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₃	CH ₃
30	ı	z _n	е-сн ³	6-сн3	е _{но-9}	, 6-CH ₃	6-CH ₃	е-сн3	6-CH ₃
35	(gun	>	снз	снэ	снз	снэ	снз	снз	снэ
40	(Fortsetz	×	CH3	CH3	снэ	снз	снз	СНЭ	снз
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	307	308	309	310	311	312	313

EP 0 456 063 A2

5		Fp ⁰								снз	
10			С _Н 3	i i			сн(сн3)2	c(cH ₃) ₂	c(ch ₃) ₂ ch ₂ c1	с(снз)2сн2-0-сн3	CH2-S-CH3
15		R1	9^9	\	`	СНЭ	CHC	1 0)0	מנט	1 0)0	CH2-
20		B	æ	I	æ	I	Ξ	I	I	H	ĸ
25		Ą	CH CH3	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	6-СН ₃ -(СН ₂) ₂ SCH ₃	-(cH ₂) ₂ SCH ₃	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	-(CH ₂) ₂ SCH ₃
30		2 _n	6-CH ₃	6-СН3	6-CH3	6-CH ₃	. е-сн ³	6-CH ₃	6-CH3	6-CH ₃	6-CH3
35	(gunz	>-	снэ	снэ	СНЗ	снз	CH3	CH3	снэ	снэ	снэ
40	(Fortsetzung)	×	СНЗ	снэ	CH ₃	снэ	СНЭ	СНЭ	CH3	CH ₃	снз
45	Tabelle 2	BspNr.	314	315	316	317	318	319	320	321	322

EP 0 456 063 A2

5		Fp ⁰				94	95	216		> 230		183	•	175	2
10			CH ₃	G			3,3		-KJ ² CH-	- ₂ E	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	C2H5-C(CH3)2		(сн _з) _э с-сн ₂ -	(сн ³) ⁵ сн-с(сн ³) ⁵
15		R1	[]		\	СНЗ	-с(сн ₃) ₃	СНЗ	(CH ₃)	-2E(EH2)	сн ³ - (C2H5		(снз)	(снз)
20		æ	Ħ	¤	I			СНЗ	CH3	CH3	CH3	CH ₃		снз	ÉНЭ
25		A	6-сн ₃ -(сн ₂) ₂ sсн ₃	6-сн _з -(сн ₂) ₂ sсн ₃	6-СН ₃ -(СН ₂) ₂ SCH ₃	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	снэ	снз	снз	снз	снз		СНЗ	снэ
30		Zn	9-СН3-9	• Ено-9	. енэ-9	е-сн ³	6-CH3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	€-сн3		6-CH ₃	€ -СН ³
35	(gunz	۲.	снз	снз	СНЗ	снз	СНЗ	снэ	CH3	снз	СНЗ	снэ		СНЭ	снз
40	(Fortsetzung)	×	СНЭ	СНЗ	CH ₃	CH3	снэ	СНЭ	СНЭ	СНЭ	СНЗ	снз		СНЗ	снз
45	Tabelle 2	BspNr.	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332		333	334

EP 0 456 063 A2

5		Fр								
10			CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	\times	C4H9-CH-C2H5	c1 CH ₃	CH ₃	CH ₃		н ₃ с-s-сн ₂ -
15		R1	CH2.	C1— H ₃ C—	C4H9	5 5	н ³ с-о-	н ₃ с-о-	H3C H3C	н3С-
20		æ	CH ₃	снз	снз	CH ₃	снз	снз	снз	CH3
25										
		4	снэ	снэ	снз	СНЭ	снз	снз	снэ	снз
30		2 _n	EHO-9	е-сн3	6-CH ₃	ЕНЭ-9	6-сн3	6-сн3	^Е но- 9	6-сн3
35	(guna	*	CH3	снэ	снэ	снз	снз	снз	СНЗ	снз
40	(Fortset:	×	СНЗ	снэ	CH3	CH ₃	СНЭ	СНЗ	CH ₃	снэ
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	335	936	337	8 8 8	339	340	341	342

6		Fp ⁰							
10			× CH ₃	$\times^{c_{2}H_{5}}$	оснз	人	\downarrow	CH ₃	
15		R1	^			HÖ G	Н3со		E.
20		В	снз	CH3	СНЗ	снз	CH ₃	снз	снз
25									
		×	СНЗ	снз	снз	снз	снз	снз	CH3
30		2 _n	6-сн3	6-сн3	6-сн3	6-CH ₃	^Е но-9	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(gun:	*	СНЗ	снэ	снз	СН3	CH ₃	снэ	снз
40	2 (Fortsetzung)	×	СНЭ	CH3	CH3	CH3	CH ₃	СН3	CH ₃
45	Tabelle 2	BapNr.	343	344	345	346	347	348	349

EP 0 456 063 A2

45	40	35	30		25	20	15	10	5
119 2 (Tabelle 2 (Fortsetzung)	(gunz							
BspNr.	×	>	2 _n	4		æ	R1		Fpº
350	снэ	снз	6-CH ₃	CH ₃		снз	H ₃ C	\downarrow	
351	снз	СНЗ	6-СН3	снз		снз		NOS	
352	снз	снз	6 -CH3	снэ		. ch3	₩ çõ	\downarrow	
35 3	CH ₃	снз	6-CH ₃	CH ₃		снз	2 N20	\downarrow	
354	снз	СН3	€н2-9	снз		снз		ō↓ ↓	
355	СНЗ	снз	6-CH ₃	снз		снз		\downarrow	
356	СНЗ	снз	6-сн3	снэ		снз	C1	\downarrow	

5		Fp° .											
10				CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	- ɔ ^ɛ (cH ²)	сн ₃ -(сн ₂)3-	C ₂ H ₅ -c(CH ₃) ₂	- ² но-о ^в (сн ³)	(сн ^{3) 2} сн-с(сн ^{3) 2}	сн2=сн-(сн2)8-	$\begin{array}{c} c_1 \\ H_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} c_{H_3} \end{array}$	C4H9-CH-C2H5
15		R1		ច	٥	٥	ប			3	ច	_	ບັ
20		В	СНЗ	CH ₃	CH ₃	СНЭ	СНЗ	снз	снз	снз	СНЗ	снз	CH ₃
25			m	H ₅	НS	Н5	H5	HS.	H S	HS	H 5	H5	НS
		4	снз	C2H5	c_2H_5	c_2H_5	$c_{2}H_{5}$	C2HS	C2H5	C2HS	c_2H_5	C2H5	C2H5
30		2 _n	6-снз	€но-9	6-CH3	6-CH3	6-CH ₃	6-сн3	6-CH ₃	6-сн3	6-CH ₃	6-сн3	6-CH ₃
35	(Gunz	> -	снз	CH ₃	снэ	СНЭ	СНЗ	снз	СНЭ	снз	снз	снэ	cH3
40	(Fortsetzung)	×	CH ₃	снз	CH ₃	СНЭ	СНЭ	снз	CH ₃	снз	СНЗ	CH ₃	CH3
45	Tabelle 2	BspNr.	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367

EP 0 456 063 A2

\$ Tabelle 2 (& s Fortsetzung)	35 Gunz	30	25	20	15	10	5
	×	>-	2 _n	4	83	R1		Fp ⁰
O	СНЗ	СНЗ	6-CH ₃	C2H5	СНЗ	C1 C	СНЗ	
υ	снз	снз	ено-9	C2H5	снз	H ₃ C-0 H ₃ C-0	CH ₃	
.	снз	снз	6-CH ₃	C2H5	снз	H ₃ c-0	снз	
O	снз	снз	6 -CH ₃	C2H5	CH ₃	H ₃ C		
0	снз	снэ	6-CH ₃	C2H5	снз	H3C-S-CH2	ı	
Ö	снз	снз	^Е нэ-9	C2H5	СНЗ		снз	
0	снз	снз	^Е нэ-9	C2H5	CH3		c ₂ H ₅	
	CH3	СНЗ	6-CH ₃	C2H5	СНЗ	OCH ₃	e T	

5		Fp							
10					CH ₃		<u> </u>	NOS	<u> </u>
15		R	OCH3	H ₃ co		H ₃	H ₃ C		No.2
20		æ	снэ	снэ	снз	СН3	СНЗ	CH ₃	СНЗ
25			C ₂ H ₅	C2H5	c ₂ H ₅	c ₂ H ₅			
30		Z _n A	6-снэ с	, сно- 6	6-снз с	, _{Ено-9}	о _Е но-9	6-снз с	о Ено-9
35	(gun	> -	CH ₃	снэ	СНЭ	снз	СНЗ	снз	CH ₃
40	(Fortsetzung)	×	снз	снэ	снз	снэ	CH3	снз	снз
45	Tabelle 2 (BspNr.	376	377	378	379	380	381	388

4 5	40	35	30		20 25	10	5
Tabelle 2 (Fortsetzung)	Fortset	(gunz					
BspNr.	×	>-	2 _n	K	æ	R1	Fpo
383	CH ₃	СНЗ	6-CH ₃	C2H5	СНЗ	OZN	
384	СНЗ	снз	6-CH ₃	C2H5	CH ₃	ra e	
385	CH ₃	снэ	€но-9	C2H5	СН ^З		
386	снэ	снз	6-CH ₃	C2HS	CH3		
387	СНЗ	CH ₃	е-снз	C2H5	СНЗ		
388	CH3	CH ₃	е-сн ³	c_2H_5	C2H5	СНЗ	
389	CH3	CH ₃	6-CH3	C2HS	C2H5		٠
390	CH3	СНЭ	6-сн3	c_2H_5	C2HS		
391	снз	СНЭ	6-СН3	C2H5	C2HS		<u>_</u>
392	CH3	снэ	6-сн3	C ₂ H ₅	C2H5	C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂	2,8

		1													
5		Fр ⁰	L	H ₃) ₂	t O)									
10			- ² но-о ^{в (е} но)	(сн ₃) ₂ сн-с(сн ₃) ₂	CH-(CH-)		c— CH3	C4H9-CH-C2H5	× CH ₃	>	CH ₃	>	_> cн ₃	6	
15		R1	Ü	НО)	CHO	ט ו	H3C	C4H	2 2	н ³ с-о-	H ³ C-	н ³ с-о-	н3с-0-	нзс	нзс
20		В	C2H5	C2HS	CoHe) N	C ₂ H ₅	C2H5	C2HS	:	22.2	;	245		c_2H_5
25		A	c ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ن ب ن	0	C ₂ H ₅	C2H5	c ₂ H ₅	:	C2 ^H 5	:	c ₂ n5		C2H5
30		2 _n	6-CH3	6-CH ₃	7 1 1 1		€нე-9	6-CH ₃	6-сн3	į	6 H J I	Ċ	6-CH3		ено-9
35	(Bunz	>	СНЗ	снз	ä	"	СНЗ	СНЭ	снз	į	E H D	į	CH3		снз
40	(Fortset:	×	снз	снз	ä	m i	CH3	снз	снэ	į	e H3	i	CH ₃		CH ₃
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	393	394	000))	396	397	398		366		400		401

E		Fpº							
5					10				
10			-CH ₂ -	CH ₃	CC2H5	OCH ₃			CH ₃
15		R1	H3C-S-CH2-	٩^٩	٩^\		OCH ₃	H ₃ co \	
20		æ	C2HS	C2H5	C2HS	C2H5	C2 ^H S	C2HS	c ₂ H ₅
25			10	10	10	10	10	10	10
		4	C2H5		C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5
30		z_n	6-CH ₃	^Е но-9	6-сн3	6-CH ₃	6-CH ₃	ено-9	6-CH ₃
35	(gunz	> -	CH3	CH ₃	СНЗ	снз	CH ₃	снз	снэ
40	(Fortsetzung)	×	CH3	CH ₃	СНЗ	СНЗ	CH3	снз	снз
45	Tabelle 2 (BapNr.	402	403	404	405	406	407	408

EP 0 456 063 A2

5		Fр							
10			\downarrow	\downarrow	NOZ		人	ة <u>\</u>	\downarrow
15	•	R¹	e S	H ³ C		NO ₂	O ₂ N		[\]5
20		В	C2H5	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5
25		A	c ₂ H ₅	C2H5	C2HS	C2HS	C2H5	C2H5	C2H5
30		Zn	6-CH ₃	е-сн ³	€н⊃-9	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	Ено- 9
35	(Bunz	> -	снэ	снз	снз	CH ₃	CH ₃	снэ	СНЗ
40	Tabelle 2 (Fortsetzung)	×	СНЗ	СНЗ	снз	снз	снэ	снз	снз
45	Tabelle 2	BspNr.	409	410	411	412	413	414	415

55 :

5		Fр		<u> </u>		² сн-	(CH ₃) ₃ C-	сн ₃ -(сн ₂) ₃ -	C2H5-C(CH3)2	.сн ₃) ₃ с-сн ₂ -	сн ₃) ₂ сн-с(сн ₃) ₂	 -CH-(CH ₂)8-	CH2=CH-(CH ₂) ₈ -	-8(CH ₂)-H ₂ -	-CH-(CH ₂)8-	-CH-(CH ₂) ₈ -	-8(2H2)-H2=	-cH-(CH ₂) ₈ -				
15		R1	C1		CH3	(CH ₃)	(CH ₃)	сн3- (r C2Ht	:	(CH	CH2.	CH2	CH2"	CH2.	CH ₂ ≡	CH2"	CH2*	CH2*	CH2*	CH2" C1	CH2=C
20		В	c ₂ H ₅	c ₂ H ₅	СНЗ	СНЗ	СНЗ	снз	CH ₃	СНЗ	снз	CH ₃	CH ₃	СНЗ	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
25		A	C2H5	c ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C3H2	C ₃ H ₂	C ₃ H ₂	с ³ н ²	C3H2	C3H2	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	c ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
30		z_n	6-сн ₃ С ₂ н ₅	е-сн3	6-CH3	€н ⊃ -9	6-CH3	e-ch3	6-CH ₃	€ −СН3	6-CH3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-СН3	6-CH ₃	6-CH ₃	^Е НЭ-9	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(gunz	,	снз	снз	CH3	CH ₃	снэ	СНЗ	снэ	CH3	снэ	CH ₃	снэ	снэ	снз	СНЗ	CH ₃	CH ₃	CH ₃	сн3	CH ₃	CH ₃
40	(Fortsetzung)	×	снз	СНЗ	CH3	CH3	CH3	CH ₃	CH ₃	СНЭ	снз	CH ₃	CH3	CH3	CH3	CH ₃	CH ₃	CH ₃				
45	Tabelle 2	BspNr.	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	4 25	425	425	425	4 4 2 2 3 3 9	425 426 426	425	425	425 426	4 4 2 5 4 2 5 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6

5		Fpº							•	
10			С4 ^{Н9-СН-С} 2 ^{Н5}	× c _{H₃}	× cH ₃	× cH ₃	ſ	-CH2-	× cH ₃	$\nearrow_{c_2 H_5}$
15		R1	C ₄ F	617	н ₃ с-о-	H ₃ C-O-	H 3C H	H3C-S-CH2-	የ^የ	٩^٩
20		Ø	снз	CH ₃	CH ₃	снз	CH3	снз	снз	CH3
25			c ₃ H ₂	c ₃ H ₇	с ₃ н ₂	c ₃ H ₇	c ₃ H ₇	c ₃ H ₂	C ₃ H ₇	СЗН7
30		Z _n A	р Енр-9	о Ено-9	о ^Е но-9	о Єно-9	9-сн3	6-CH ₃ (6-CH ₃ (9-СН3
35	(gun:	>	снз	снз	снз	снз	снз	снз	снз	снз
40	(Fortsetzung)	×	CH ₃	снз	СНЗ	CH ₃	снз	СНЗ	снз	снз
45	Tabelle 2	BspNr.	427	4 2 8	429	430	431	432	433	434

Tabelle 2 (Fortsetzung) S S S S S S S S S S T T T T T S S S S T T T T S
Z (Fortsetzung) X Y Z _n A CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ C ₃ H ₇ CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ C ₃ H ₇ CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ C ₃ H ₇ CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ C ₃ H ₇
2 (Fortsetzung) X Y Z _n CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃ CH ₃ CH ₃ 6-CH ₃
CH3 CH3 CH3 CH3
9
45 - 1

5	Fp						·	
10	R1	No.2	O_{2^N}	rg 🔶	្ត្	c1		сн ₃ (сн ₃) ₂ сн- (сн ₃) ₃ с-
20	щ	снэ	СНЗ	снз	CH3	снз	CH ₃	CH ₃
25	¥.	C3H2	C3H7	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C3H2	c _{3H} ₇	i-C3H7 i-C3H7 i-C3H7
30	$_{\rm n}^{\rm 2}$	6-CH ₃	€н⊃-9	€н2-9	6-CH ₃	6-CH ₃	е-сн ³	6-CH3
35	,zung) Y	СНЗ	снз	CH3	снз	снз	снз	CH ₃ CH ₃
40	Tabelle 2 (Fortsetzung) BspNr. X Y	СНЗ	СНЗ	СНЗ	СНЗ	снз	CH3	CH ₃ CH ₃
45	Tabelle BspNr.	442	443	444	445	446	447	448 449 450

EP 0 456 063 A2

		Fp ⁰									
5		Щ.			2	<u>.</u>					
10			с ₂ н ₅ -с(сн ₃) ₂	(сн ³) ³ с-сн ² -	(сн ³) ² сн-с(сн ³) ²	CH2=CH-(CH2)8-	CH ₃	C4H9-CH-C2HS	CH ₃	CH3	CH3
15		R1	C2HE	CH ₂	(CH ₃)	CH2,	H ₃ C-	C4Hç	[5]	-о-э ^Е н	н ₃ с-о-
20		В	снз	CH3	снз	CH ₃	снз	снз	CH ₃	снз	CH ₃
25		Ą	i-c ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i - C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-c ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
30		zn	€-сн³	6-CH3	6-сн3	€-сн3	6-сн3	€н⊃-9	6-CH3	6-CH ₃	ено-9
35	(bun	>-	СНЗ	CH3	снз	СНЭ	снз	снэ	снз	сн3	снз
40	(Fortsetz	×	CH3	снэ	CH ₃	CH3	снз	СНЗ	СНЗ	CH ₃	CH3
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.	452	453	454	455	456	457	458	459	460

EP 0 456 063 A2

5	•	Fp								•
10				•	.H2-	× cH ₃	$\times_{c_2 H_5}$	енэо		
15	•	RI	н _{эс}	, ъ	н ³ С-8-СН ² -	\ 			OCH3	H3CO~
20		B		снз	снз	CH ₃	снз	СНЗ	СНЗ	снз
25		A		i-C ₃ H ₇	i-c ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-c ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	6-CH ₃ i-C ₃ H ₇
30		Zn		€-сн3	€нэ- 9	6-сн3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(Bun	>		снз	CH ₃	снз	CH ₃	СНЗ	CH ₃	CH3
40	(Fortsetz	×		снз	СНЗ	снз	CH3	CH ₃	CH3	снз
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BspNr.		461	462	463	464	465	466	467

5	•	Fр					
10	,	R1		c1		сн ₃) ₂ сн- (сн ₃) ₃ с- сн ₃ -(сн ₂) ₃ - (сн ₃) ₃ с-сн ₂ - (сн ₃) ₃ с-сн ₂ -	CH2=CH-(CH2)8-
20		æ	æ	Ħ	x		
25		A	i-c ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	- (CH ₂) ₄ - - (CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -
30		Zn	6-снз	6-CH ₃	£н2-9	EHD-9 EHD-9 EHD-9 EHD-9 EHD-9	6-CH ₃
35	(Bun	+	снз	CH3	снз	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	снз
40	(Fortsetzung)	×	CH ₃	снз	CH ₃	CH3 CH3 CH3 CH3	снз
45	Tabelle 2 (BspNr.	475	476	477	478 479 480 481 483 484	485

EP 0 456 063 A2

45	40	36	30	25	20	20	15	10	5
Tabelle 2	(Fortsetzung)	(gunz							
BspNr.	×	>	2 _n	Y		Ø	R¹		Fp ⁰
486	снз	снз	6-CH ₃	5)-	-(CH ₂)4-		C1 C	CH ₃	
487	СНЗ	снз	6-CH ₃	- (0	-(CH ₂) ₄ -		C4H9-CH-C2H5	C2H5	
4 88 8	СНЗ	снз	6-CH ₃	0)	-(CH ₂) ₄ -			ĆH3	
489	снэ	снэ	6-CH ₃	0) -	-(CH ₂) ₄ -		H ₃ C-0	CH ₃	
490	снэ	снэ	е-сн3	o) -	-(CH ₂)4-		H ₃ C-0-	CH ₃	
491	СНЗ	СНЗ	6-сн3) -	-(CH ₂) ₄ -		H ₃ C H ₃ C		
492	снз	снэ	6-CH ₃	- (د	-(CH ₂)4-		н ₃ с-s-сн ₂ -	,0	
493	снз	снз	6-сн3	٥) -	-(CH ₂) ₄ -			CH ₃	
494	снз	снэ	€ + O − 9) -	-(CH ₂) ₄ -			C ₂ H ₅	

EP 0 456 063 A2

45	40	35	30	25	20	15	10	5	
<u>Tabelle 2</u> (Fortsetzung)	(Fortsetz	(Bun:							
BspNr.	×	> -	Z _n A		В	R1		Fр	
495	CH ₃	снз	6-СН3	-(CH ²) ⁴ -			OCH ₃		
496	СНЗ	снэ	6-CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		OCH3			
497	CH ₃	снз	6-CH ₃	-(CH ₂)4-		H ₃ CO			
498	CH3	снз	6-CH ₃	-(CH ²)4-		Ü	CH ₃		
499	снэ	CH3	€+2−9	-(CH ₂) ₄ -		CH3			
200	CH3	CH3	6-снз	-(CH ₂) ₄ -		H ₃ C	人		
501	CH3	CH3	6-CH ₃	-(CH ₂) ₄ -			NO2		

45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tabelle 2 (Fortsetzung)	(Fortset:	(Bunz						
BspNr.	×	٨	z _n	A	æ	R1		Fp ⁰
202	снз	СНЭ	€н 2 -9	-(CH ₂)4-		Nos		
503	CH3	СНЗ	6-сн3	-(CH ₂)4-		O ₂ N ₂ O		
504	СНЗ	снз	6-CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	,	5		
505	CH ₃	снз	6-CH ₃	-(CH ₂)4-				
506	CH ₃	CH3	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	ŧ	C1		
202	CH ₃	снз	^Є НЭ-9	-(CH ₂)4-	ı		1	
508 509 510 511	CH3 CH3 CH3	CH3 CH3 CH3	6+D-9 6+D-9 6+D-9	-(CH ₂) ₅ - -(CH ₂) ₅ - -(CH ₂) ₅ -	, , , ,	сн ₃ (сн ₃) ₂ сн- (сн ₃) ₃ с- сн ₃ -(сн ₂) ₃ -	1	

45	40	35	30		25	20	15	10	5	
Tabelle 2 (Fortsetzung)	Fortsets	(gunz								
BspNr.	×	*	Zn	A		В	R1		Fp	
512	СНЗ	снэ	6-CH ₃		-(CH ₂) ₅ -		C2H5-C(CH3)2	H ₃) ₂		
513	СНЗ	CH3	€ +СН3		-(CH ₂) ₅ -		(сн ₃) ₃ с-сн ₂ -	CH2-		
514	СНЗ	снз	6-сн ₃		-(CH ₂) ₅ -	-	(СН ^З) ⁵ СН	(сн ³) ² сн-с(сн ³⁾ ²		
515	снз	снэ	6-CH ₃		-(CH ₂) ₅ -		CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	CH ₂)8-		
516	снз	CH3	е-сн ³		-(CH ₂) ₅ -		H ₃	CH ₃		
517	снз	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₅ -		C4H9-CH-C2H5	H-C ₂ H _S		
518	CH ₃	CH3	6-CH ₃		-(CH ²) ⁵ -			V _E H ₃		
519	СНЗ	снз	6-сн3		-(CH ₂) ₅ -		-э ^Е Н	Z _{eH3}	•	
520	СНЭ	снз	6-СН3		-(CH ₂) ₅ -		н ₃ с-о-	CH3		

EP 0 456 063 A2

5		Fр							
10				н ₃ с-s-сн ₂ -	CH3	C2H5	OCH ₃	OCH ₃	
15		R1	H ₃ C H ₃ C	н3С−3	٥ <u>٠</u> ٥	6~6		5	н ₃ со–
20		В	1	1		i so	i IO	t w	l W
25			-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂)5-	-(CH ₂) ₅ -
30		Z _n A	6-CH ₃	6-сн3	€н2-9	6-сн3	6-CH ₃	€+С+3	€н2-9
35	(bunz	Y	CH ₃	CH3	снз	снэ	СНЗ	снз	снз
40	(Fortset	×	снэ	СНЗ	снэ	СНЗ	снз	СНЗ	снз
45	Tabelle 2 (Fortsetzung)	BapNr.	521	522	523	524	525	929	527

EP 0 456 063 A2

5		Кр ^о		•				
10			CH ₃	\downarrow	<u> </u>	NO 2	\downarrow	
15		R1		CH ₃	H ₃ C		No.	OZN
20		В	ī	į		,		ı
25			-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ .	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -
30		Z _n A	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	€но-9	6-CH ₃
35	(bunz	>-	снз	снз	снэ	СНЗ	снз	снз
40	(Fortsetzung)	×	СНЗ	СН _З	СНЭ	СНЗ	снз	снз
45	Tabelle 2	BspNr.	528	529	530	531	532	533

EP 0 456 063 A2

5		Fpo				
10			<u> </u>		\downarrow	<u> </u>
15		R1			C1	
20		æ			1	,
25			-(CH ₂) ₅ -	-(CH ²) ² -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -
30		4				
35		Zn	6-CH ₃	€н⊃-9	6-CH ₃	6-СН3
35	(gunz	*	снз	снэ	СНЗ	снз
40	(Fortsetzung)	×	СНЗ	СНЗ	CH ₃	СНЗ
45	Tabelle 2 (Fo	BspNr.	534	5 3 3 5	536	537
50	- •	•				

		Fp° C										\
5				C2H5) ₂ CH-) ₂ сн-сн ₂ -	с ₂ н ₅ -сн- С ₂ н ₅ -сн-	-э ^е (сн ³)	(сн ³) ³ С-сн ² -	\triangle	_051	c ₂ H ₅ 0
		R ²	снз	C2H5	(CH ₃	(сн3	C ₂ H ₅	(CH ₃	(CH ₃	\bigcup	C2H5O	C2H
15		В	Ħ3	снз	нз	жз	снз	снз	снэ	снз	снз	снз
20	(1e)		О	b	О	O	O	U	J	J	Ü	J
25	>-	4	CH3	СНЭ	CH3	снэ	снз	CH3	СНЗ	снэ	СНЭ	CH3
30		z _n	æ	II,	I	I	I	x	×	Ħ	ĸ	x
35	HN B R20	*	ច	C1	CI	CI	CI	C)	C1	CJ	CJ	ច
40		×	CI	ប	ដ	CJ	C1	ເວ	CJ	C	CI	C1
45	Tabelle 3	BspNr.	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547

EP 0 456 063 A2

5		₽p° C		CH ₃	СН3	CH ₃	C2H5				H2-	٠		-2
10		R ²		C2H5-0	(сн ³) ² сн-0-	C3H2-0~	C2H5-0	снз	C2H5	(CH ₃) ₂ CH-	(CH3)2CH-CH2-	C2H5-CH- CH3	-DE(EHD)	(сн ³) ³ с-сн ³ -
15														
20		æ	CH3	снз	СНЭ	снэ	снз	CH3	CH ₃	СНЗ	CH ₃	CH ₃	снз	снз
25		Y	CH ₃	снэ	СНЗ	СНЗ	снэ	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅	c ₂ H ₅	C2H5	C2HS	C2H5
30		2 _n	æ	æ	I	Ħ	x	x	Ħ	Ħ	×	æ	æ	æ
35	(Bunz	Y	C1	CI	CI	C1	CI	c ₁	ច	ប	CJ	CJ	C	CI
40	(Fortsetzung)	×	CI	CJ	ບ	ប	CI	CI	ដ	1 3	C	C1	cı	CJ
45	Tabelle 3	BspNr.	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559

EP 0 456 063 A2

5	Fp° C			>		CH3	CH ₃	снэ	~C2H5				1
10	R ²	\Diamond	C2H50	C2H50		C2H5-0~	(снз) 2сн-о	C3H7-0~	C2H5-0~C	снз	C2H5	(CH ₃) ₂ CH-	(CH ³) ² CH-CH ² -
15													
20	Ø	CH ₃	снз	снз	CH ₃	СНЭ	CH ₃	СНЭ	СН ^З	C2H5	C2HS	C2H5	C2H5
25	<	C2H5	C2H5	c_2H_5	C ₂ H ₅	C2HS	C2H5	C2HS	C2H5	C2H5	C2H5	$c_{2}H_{5}$	C2H5
30	Z _n	æ	ı	ж	I	Ξ	æ	x	Ħ	Ħ	I	Ξ	Ħ
35	rung)	C1	C1	CJ	ü	C1	C1	CI	CJ	ប	C1	ເວ	CI
40	(Fortsetzung)	ប៊	ដ	ü	C1	CI	ប៊	CI	CI	CI	C1	c ₁	C1
45	Tabelle 3 BspNr.	260	561	295	563	564	265	266	567	568	269	570	571

EP 0 456 063 A2

ћ <u>Таре11е 3</u> (ВврNr.	& Gortsetzung)	35 (}	30 Z u	20 «	15	10 SZ	5 0
CJ		CJ	ж	C2H5	c ₂ H ₅	C2H5-CH- CH3	
ដ ដ		10	x :	C ₂ H ₅	C2H5	сн ₃) ₃ с-	
បី បី			* *	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	
ប		c1	ĸ	C ₂ H ₅	C2H5	C ₂ H ₅ O	
ວ		ເວ	Ħ	C2H5	C2H2	C2H50	>
ប		C1	Ħ	C ₂ H ₅	C2H5		
ជ		C1	I	C2H5	C2H5	C2H5-0~CH3	နေ
ប៊		C]	æ	C2H5	C2H5	∕о-нэ ² (сн³)	CH ₃
C		CI	×	C2H5	C ₂ H ₅	C3H2-0-4HE2	Ē
ប៊		CI	æ	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5-0~5H2	C ₂ H ₅

5	Fp⁰ C		CH2-			.H2-		>	>		CH ₃
10	R ²	CH ₃ C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH- (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	С ₂ Н5 -СН- СН3	-э ^E (Eнэ)	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -		C2H50	C ₂ H ₅ O		C2H5-0
15											
20	æ	CH ₃	CH ₃	CH ₃	снэ	снз	снэ	снз	снз	снэ	снз
25	4	C ₃ H ₇	c ₃ H ₇	C3H2	C ₃ H ₇	C3H2	C3H2	C3H2	C3H2	C3H2	C ₃ H ₇
30	Z _n	# #	дд	æ	×	H	Ħ	I	ı	x	¤
35	zung) Y	C1	co Co	C1	ü	CJ	C1	C ₁	CJ	ü	ប
40	(Fortsetzung) X Y	ច ច	ច ច	1	CI	CI	C1	C1	CI	CJ	C
45	Tabelle 3	583	585 586	587	588	589	290	591	265	593	594

EP 0 456 063 A2

4 5	40	35	30	25	15 20	10	5
Tabelle 3 (Fortsetzung)	(Fortsetz	(Bun:					
BspNr.	×	> -	2 _n	4	В	R ²	₽p° C
595	c ₁	C1	Ħ	C ₃ H ₇	снз	(сн ³) ² сн-о	н-о-снз
296	C1	G	æ	C3H2	CH ₃	C3H7-0-	CH ₃
597	C1	C1	æ	C3H2	снз	C2H5-0	C2H5
598	C1	c ₁	Ħ	i-C ₃ H ₇	снз	CH3	
669	ប	<u></u>	×	i-C ₃ H ₇	СНЭ	C2HS	
900	CI	C1	I	i-C3H7	CH3	(CH3) ² CH-	i
601	C1	C1	Ħ	i-C3H7	снз	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	H-CH2-
6 02	CI	CJ	Ħ	i-C ₃ H ₇	снз	C2H5-CH- CH3	<u>ı</u> <u>r</u>
603	ដ	ដ	x	i-C ₃ H ₇	CH ₃	-2 ^E (CH ³) ³ C-	
604	CJ	ü	Ħ	i-C3H7	снз	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	-CH2-
909	CI	C1	x	i-C3H7	CH ₃		1
909	C1	ច	×	i-C ₃ H ₇	СНЗ	C2H50	>

45	40	35	30	25	20	15	10	
Tabelle 3 (Fortsetzung)	(Fortse	tzung)						
Bsp. "Nr.	×	٨	Zn	A	B		R ²	Fp° C
209	CI	CJ	×	i-C ₃ H ₇	снз		C2H50~0~0	
809	C1	CI	×	i-C ₃ H ₇	CH3			
609	C1	CJ	×	i-C ₃ H ₇	· CH3		C2H5-0~CH3	
610	ប៊	ប	x	i-C ₃ H ₇	СНЭ		(сн ₃) ₂ сн-о	снз
611	C1	C1	Ħ	i-C ₃ H ₇	снз		c3H2-0~4H2	
612	CI	CJ	x	i-C ₃ H ₇	снз		C2H5-0~C2H5	
613	ວ	ច	ж	- (CF	-(CH ₂) ₄ -		СН3	
614	CJ	ប	H	- (C	 1 ₂		C2H5	
615	ເວ	ü	I	1 0)-	12)4-		(сн ³) ⁵ сн-	
616	CI	c1	I	- (C)	-(CH ₂) ₄ -		(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	•
617	CJ	ü	I	(C)	-(CH ₂)4-		C2H5-CH-	
							СНЗ	

55

EP 0 456 063 A2

5		Fp ⁰ C		-2+		\	\ ?		CH ₃	CH ₃	CH ₃	C2H5
10		R ²	-э ^є (сн ^з) ^з с-	(сн ³) ³ с-сн ⁵ -		C2H50	C2H5O		C2H5-0	(сн₃)²сн-0∕	C3H2-0	C2H5-0
15												
20		В	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-	-(CH ₂)4-
25		A	1	1	•	•	í	1	ţ	·	,	ı
30		2 _n	x	H	π	x	Ħ	æ	Ħ	н	Ħ	Ħ
35	(Bunz	*	C1	c ₁	CI	C1	CI	CI	CJ	CI	CI	CI
40	(Fortsetzung)	×	C1	CI	CJ	C1	ငာ	CJ	C1	C1	CI	CI
45	Tabelle 3 (F	BspNr.	618	619	620	621	622	623	624	625	929	627
50												

5		Fp° C											>		္ဌာ	
10		R ²	снз	C2H5	(CH ₃) ₂ CH-	(CH ³) ⁵ CH-CH ⁵ -	C2H5-CH-	CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	\Diamond	C ₂ H ₅ O	C2H50~0	\Diamond	C2H5-0~CH3	
15																
20	-	£	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₅ -	-(CH ²)2-	-(CH ₂)5-	-(CH ₂) ₅ -				
25		K														
30		Zn	I	ĸ	Ħ	x	ĸ		x	ĸ	Ħ	Ħ	x	æ	Ħ	
35	ing)	>	ເນ	C1	CI	CI	ដ		ប	CI	ບ	C	ដ	C]	ប	
40	(Fortsetzung)	×	CJ	C1	CJ	CJ	C]		ច	ü	C3	C1	C1	CI	CI	
45	Tabelle 3	BspNr.	628	629	630	631	632		633	634	635	636	637	638	639	
50																

EP 0 456 063 A2

5		Fp° C	CH3	e.	∕C2 ^H 5												
10		R ²	√0-нэ ² (сн³)	C3H7-0-4H2	C2HS-0~245	снз	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(CH ₃) ₃	снз	СН _З	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH C2H5
15																	
20		B	H2)5-	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	π	Ħ	×	Ħ	Ξ	×	Ħ	Ħ	I	I	×	π
25		A	٥) -) -	- (و	π	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	снз	CH ₃	CH ₃	Ħ	×	×	æ
30		Zn	æ	I	Ħ	6-C1	6-C1	6-C1	6-C1	×	ĸ	×	Ħ	6-CH ₃	6-CH3	€+2-9	6-CH ₃
35	(Sunz	*	CI	CJ	C C	CI	C	ប	ប	снэ	CH ₃	СНЗ	CH ₃	CH ₃	CH3	CH ₃	снз
40	(Fortsetzung)	×	CI	CJ	ប	C1	CJ	CJ	CJ	CH ₃	CH3	CH3	СНЗ	CH3	СНЗ	снз	CH ₃
45	Tabelle 3	BspNr.	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	259	653	654

5	Fp°C									
10	R ²	СН ₂ -С(СН3)3 (СН ₂)20-С ₂ Н5	\Diamond		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH C2H5	ch ₂ c(ch ₃) ₃	(CH ₂) ₂ 0-C ₂ H ₅	\Diamond
15										
20	Ω	шш	Ħ	=	z 3	ı m	x	Ħ	ж	I
25	4	ж ж	æ	æ	CH ₃	CH ₃	снэ	СНЗ	CH3	снз
30	Zn	6-CH ₃	6-CH ₃	е-сн ³	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	€но-9	6-CH3	6-сн3
35	Y Y	СНЭ	снз	CH ₃	СНЗ	CH ₃	СНЗ	CH ₃	СНЭ	снз
40	(Fortsetzung) X Y	СНЗ	снз	снз	CH ₃	CH3 CH3	снз	снэ	снэ	снэ
4 5	Tabelle 3 BspNr.	655 656	259	658	659	66U 661	66 2	699	664	999

EP 0 456 063 A2

CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₁) ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	EHD-9 EHD-9 EHD-9 EHD-9

_		Fp° C								-
10		R ²	сн(сн ₃) ₂	сн ² сн(сн ³) ²	CH C2H5	cH ₂ C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ 0-C ₂ H ₅	\bigcirc		CH ₃
15										
20		В	н ^з)г н	н ³)2 н	н ³)2 н	Н3)2 Н	н ₃)2 н	Н3)2 Н	н ³⁾ 2 н	scн _з н
25		Ą	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	сн ² сн(сн ³) ²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	сн ² сн(сн ³) ²	сн ₂ сн (сн ³⁾ 2	сн ² сн(сн ³) ²	(CH ₂) ₂ -SCH ₃
30		Zn	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	€ +СН3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-сн3	6-CH ₃
35	(Bun:	> -	CH ₃	снз	снз	снз	снз	снз	снз	CH ₃
40	(Fortsetzung)	×	снз	снз	CH ₃	cH ₃	снз	СНЗ	снэ	CH ₃
45	Tabelle 3	BspNr.	229	678	. 629	089	681	. 883	683	684 685

50	4 5	40	35	25 30	20	10	5
Tabelle 3 (Fort	(Fortset	setzung)					
BspNr.	×	۲	2 _n	Ą	В	R ²	Fp° C
989	снэ	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₂) ₂ -SCH ₃	ж	CH(CH ₃) ₂	
289	СНЗ	снз	6-CH3	(сн ₂) ₂ -scн ₃	x	CH C2H5	
889	СНЭ	СНЗ	6-CH ₃	(CH ₂) ₂ -SCH ₃	Ħ	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
689	CH3	снз	6-CH ₃	(CH ₂) ₂ -SCH ₃	H	(CH ₂) ₂ 0-C ₂ F	ž.
069	CH ₃	снз	6-CH ₃	(CH ₂) ₂ -SCH ₃	Ħ	\bigcirc	
691	снз	снз	е-сн ³	(CH ₂) ₂ -SCH ₃	æ		
269	CH3	Ħ	6-CH ₃	снз	снз	снз	
693	снз	CH3	6-CH ₃	снз	снз	C ₂ H ₅	140
769	СНЗ	CH3	6-CH ₃	СНЗ	снз	-нэ ² (Енэ)	161-163
969	снз	снз	6-CH ₃	снз	снз	(сн ³) ² сн-сн ² -	-Z-
969	снз	снз	6-CH ₃	снз	€нэ	C2H5-CH-	86
						cH ₃	

		Fp° C								CH ₃		
6		F.					>		снэ	<u>\$</u>	CH ₃	C2H5
				CH2-		>	\$	i	<u>~</u>	\ \ -	<u>}</u>	\
10			CH3)3C-	(сн ³) ³ с-сн ⁵ -		C2H50	C ₂ H ₅ O		9	(сн ₃) ₂ сн-0-	5	Ź
		R2	(CH ₃	(CH ₃	\bigcup	C2F	C21		C2H5-0-	, HO)	C3H2-0	C2H5-0
15												
		61	3H3	снз	снз	снз	снэ	снэ	снз	снэ	снэ	снз
20			Ū		J							
25		4	снз	Енэ	снз	снз	снэ	снз	снэ	снэ	снз	СНЗ
			E		e T	e E	e H	H3	E H	H 3	E H	нз
		2n	6-CH ₃	€H2-9	€н2-9	6-CH ₃	6-сн3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	€но-9
35												
	g)	¥	CH3	CH ₃	CH3	снз	снз	снэ	снз	снэ	снз	СНЭ
40	etzu											
	Tabelle 3 (Fortsetzung)	×	CH3	CH3	снз	CH3	снз	снэ	СНЗ	СНЗ	снэ	СНЗ
45	6	.•				. •						
	<u>selle</u>	BspNr.		m	σ.	a		N	ന	4	ro.	9
50	Tat	Bsj	697	869	669	700	701	702	703	704	705	706

EP 0 456 063 A2

		Fp° C											,		
5					3)2CH-	- ² но-но ² (Ено)	C2Hs-CH-	cH ₃	-э ^E (Енэ)	(CH3)3C-CH5-		C_2H_50	C ₂ H ₅ O		C2H5-0~CH3
15		R2	CH3	C2H5	(CH ₃	(CH ₃	C2H5		Ü	10)	<u> </u>	ິບັ	ບັ	·	CS
20		æ	СНЗ	СНЭ	СНЭ	СНЗ	снз		CH3	CH ₃	снз	CH3	снэ	CH ₃	СНЭ
25		4	C2HS	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C2H5		C ₂ H ₅	C2H5	C ₂ H ₅	c ₂ H ₅	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5
30		Z _n	e-ch3	€H⊃-9	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH3		6-CH ₃	6-CH ₃	^Е НЭ-9	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(gunz	>	æ	CH3	CH ₃	снз	снз		снз	снэ	CH3	снэ	снэ	CH ₃	снэ
40	(Fortsetzung)	×	снз	CH ₃	CH ₃	CH ₃	снз		СНЭ	CH ₃	CH3	СНЗ	снз	снэ	снз
45	Tabelle 3	BspNr.	707	708	209	710	711		712	713	714	715	716	717	718

5		Fp⁰ C	СН3	сн3	C2H5				H2-			H2-	
10	-	R ²	(сн ³) ² сн-0⁄	C3H2-0-	C2H5-0	CH ₃	$c_2 H_5$	(сн ³) ² сн-	(сн ₃) ₂ сн-сн ₂ -	с ₂ н ₅ -сн- Сн ₃	-э ^E (СНЭ)	(сн ³) ³ С-сн ⁵ -	
15			့်က	_m	_ო	ੌε Σ	ري. ا	Īv.	ري. ا	ិស	ု့	ក្	្រ
20		æ	СНЗ	СНЗ	. CH3	CZH	CZH	C ₂ H	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5
25		A	C2H5	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅	c_2H_5	C2H5	c_2H_5	C ₂ H ₅	$c_2 H_5$	C_2H_5	C2H5
30		z_n	6-CH ₃	€-СН3	6-сн3	^Е НЭ-9	6-CH ₃	6-CH3	6-CH ₃	6-СН3	^Е нэ-9	€но-9	6-CH ₃
35	(Bun	Y	снз	снз	снз	×	СНЭ	СНЗ	снз	снэ	СН _З	снэ	снэ
40	(Fortsetzung)	×	снз	снэ	снз	снз	CH ₃	снз	снз	снз	CH3	снз	снз
45	Tabelle 3	BspNr.	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729

EP 0 456 063 A2

		Fp° C		\			СНЭ					-			
5		L	>	}		CH ₃	\	CH ₃	C2H5				CH2-		
10	ı	R ²	C2H50	C2H50		C2H5-0	(сн₃) 2сн-0-	C3H2-0	C2H5-0	ä	E.O.	(CH ₂) ₂ CH-	- ² но-но ² (сн ²)	C2HS-CH-	CH ₃
15															
20		В	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	ָב	CH ₂	CHO	CH ₃	CH ₃	
25		A	C2H5	C2H5	C ₂ H ₅	C2H5	C2H5	C2H5	C2H5	5	C3n2	CoH.	C ₃ H ₂	C3H2	
30		Zn	6-СН3	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-сн3	е-сн ³	6-CH ₃	50	6-CH3	6-CH2	6-CH ₃	6-CH ₃	
35	(gunz	,	СНЭ	снэ	СН ^З	снз	снз	СНЗ	СНЗ	:	ב כ	E 2	CH ₃	снз	
40	(Fortsetzung)	×	CH3	СНЗ	снз	снз	СНЗ	СНЗ	CH3	į	e 2	E 10	CH3	снз	
45	Tabelle 3 (F	BspNr.	730	731	732	733	734	735	736	! !	737	739	740	741	
50															

EP 0 456 063 A2

5		Fp° C		-2H2	·	>	>	1	CH ₃	СН3	CH ₃	C2H5	
10		R ²	-D°(CH3)	- ² нэ-э ^{е (Eнз)}		C2H50	C2H50		C2H5-0	(сн ³) ⁵ сн-0-	C3H2-0	C ₂ H ₅ -0	снз
15		В	CH3	CH ₃	СНЗ	C2H5	снз	СНЗ	снз	снз	снэ	CH ₃	снз
25		A	C ₂ H ₂	с ₃ н ₇	C3H2	C ₃ H ₇	C3H2	C3H7	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	c ₃ H ₂	C3H2	i-C ₃ H ₇
30		2 _n	6-CH ₃	€но-9	6-СН3	€ СН ³	6-сн3	6-CH ₃	6-CH ₃	€н2-9	€н2-9	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(gunz	>	CH3	CH ₃	CH3	снз	снз	CH ₃	снз	снз	снз	СНЗ	æ
40	(Fortsetzung)	×	CH3	CH ₃	снз	снэ	CH ₃	снз	CH3	снз	снз	снз	снз
45	Tabelle 3	BspNr.	742	743	744	745	746	747	748	749	. 052	751	752

EP 0 456 063 A2

		Fp°C										\		m
5		ഥ			H2-				H2-		>	\$		CH3
10		R ²	c_2H_5	$(CH_3)_2CH^-$	(сн ³) ² сн-сн ² -	с ₂ н ₅ -сн-	снз	-э ^є (снэ)	- ² нэ-э [£] (сн ³ -		C2H50	C ₂ H ₅ O		C2H5-0~
15														
20		æ	CH ₃	CH3	CH ₃	СНЗ		СНЗ	снз	снз	CH ₃	снэ	СНЗ	СНЗ
25		Y	i-C3H7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C3H7		i-C3H2	i-C3H2	i-C ₃ H ₇	i-C3H7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
30		Zn	6-CH ₃	6-CH3	6-CH ₃	€-сн³		6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃	6-CH ₃
35	(bunz	٠	CH ₃	CH ₃	снз	снз		СНЗ	снэ	снз	снэ	снз	снз	снз
40	(Fortsetzung)	×	CH3	CH ³	снз	снз		СН _З	снз	CH ₃	CH ₃	снэ	снз	СНЗ
45	Tabelle 3	BspNr.	753	754	755	756		757	758	759	260	761	762	763

Tabelle 3 (I	(Fortsetzung)	35 (b ,	30 Z	25 <	a 20	10 24 16	2 0 7 0
٥	СНЗ	снэ	€н⊃-9	i-C ₃ H ₇	CH ₃	(СН ³) ² СН-0-	H-0~CH3
•	снз	cH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	снз	C3H2-0	. CH3
_	снз	снз	6-сн3	i-C ₃ H ₇	снз	C2H2-0/	C ₂ H ₅
_	снз	×	6-CH ₃	- (CH	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	
•	CH ₃	СНЗ	6-CH3	-(CH ₂)4-	2)4-	C2HS	
•	СНЗ	СНЗ	6-CH ₃	-(CH ₂)4.	2)4-	(CH3)2CH-	H-
•	. EHO	СНЭ	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	2)4-	(CH ³) ⁵ C	(сн ₃) ₂ сн-сн ₂ -
	СНЗ	енэ	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	2)4-	C2H5-CH- CH3	-сн- Сн ₃
	снз	СНЭ	⁶ -сн ³	НЭ)-	-(CH ₂) ₄ -	-э ^є (снэ)	-b.
_	снз	CH ₃	6-CH ₃	- (CH	-(CH ₂)4-	(CH ₃)	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -
0	снз	снз	6-сн3	-(CH ₂)4-	2 4 -		·

EP 0 456 063 A2

45	40	35	30	25	20	15	10	5
rabelle 3	Tabelle 3 (Fortsetzung)	(gur						
BapNr.	×	۲	Z _n	Y	В		R ²	Fp° C
775	снэ	снз	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	- 4-		C2H50	\
776	снэ	снз	€+ С Н ³	-(CH ₂)4-	- 4-		C2H50	>
777	снз	снз	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	2)4-			
778	СНЗ	СНЗ	6-СН3	-(CH ₂) ₄ -	2)4-		C2H5-0~	CH ₃
779	снэ	снэ	6-сн3	-(CH ₂) ₄ -	2)4-		(снз) 2сн-0-	CH ₃
780	снз	снз	6-CH ₃	-(CH ₂)4-	2)4-		C3H7-0-	c _{H3}
781	СНЗ	снэ	€-сн3-9	-(CH ₂)4-	- 4 -		C2H5-0	C2H5
782	CH3	x	6-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	.) 5 -		CH3	
783	CH ₃	СНЗ	6-CH ₃	-(CH ₂)-	, c		C2H5	
784	CH ₃	СНЗ	6-CH ₃	-(CH ²) ² -	. 2-		(сн ³) ⁵ сн-	
785	снз	снз	€-сн3	-(CH ²)2-	. 2-		(сн ³) ² сн-сн ² -	-2-
786	снз	снз	6-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-96		с ₂ н ₅ -сн- сн ₃	

EP 0 456 063 A2

45	40	35	30	25	20	15	10	-
Tabelle 3 (Fortsetzung)	(Fortsetz	(Bun						
BspNr.	×	*	Zn	A	В	E	R ²	Fp⁰ C
787	СНЗ	снз	6-сн3)}-	-(CH ₂) ₅ -		-2E(EH2)	
788	снз	снз	6-CH ₃)-	-(CH ₂) ₅ -		(сн ³) ³ с-сн ² -	
789	снз	СНЗ	6-CH ₃)) -	-(CH ²) ² -			
290	снз	снз	€н2-9)) -	-(CH ₂) ₅ -		\sim 2 H 2 O \sim	
791	СНЭ	CH ₃	6-CH3)-	-(CH ₂) ₅ -		C2H50	>
792	снз	СНЗ	€н2-9)	-(CH ₂) ₅ -			
793	CH ₃	снз	6-CH ₃) -	-(CH ₂) ₅ -		C2H5-0~	снэ
794	снз	снз	6-сн3) -	-(CH ₂) ₅ -		∕о-нэ ² (€нэ)	CH ₃
295	снз	СН ³	6-CH ₃) -	-(CH ₂) ₅ -		C3H7-0~_CI	снз
962	снз	снэ	€-СН3	-	-(CH ₂) ₅ -		C2H5-0~C	℃2H5

Beispiel (III)

55

138 g (0,5 Mol) N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-valin werden in 500 ml Methanol suspendiert, mit 73 ml (0,55 Mol) Dimethoxypropan versetzt und nach Zugabe von 4,75 g (25 mmol) p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und Dünnschicht-Chromatographie (DC)-Kontrolle unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abrotieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Methylenchlorid auf, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet und rotiert ein.

Ausbeute: 127,6 g (= 88 % d.Th.)

Beispiel (Ila1)

20

25

30

35

55

58,8 g (0,5 Mol) L-Valin in 720 ml Wasser werden mit 10 g (0,25 Mol) NaOH-Plätzchen versetzt. Anschließend werden synchron 30 g (0,75 Mol) NaOh-Plätzchen in 150 ml Wasser und 98,2 g (0,5 Mol) Mesitylenessigsäurechlorid so zugetropft, daß die Temperatur 40 °C, nicht überschreitet. Nach 1 h wird bei 0-20 °C mit konz. Salzsäure angesäuert, das Produkt abgesaugt und i.Vak. bei 70 °C über Diphosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 138 g (= 100 % d.Th.) Fp. 140 °C.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere der Klasse Arachnida und der Ordnung Milben (Acarina), die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Artn sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben,

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg gegen pflanzenschädigende Milben, wie wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe (Tetranychus urticae) einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel

und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturpflanzenverträglichkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schadpflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z. B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kleselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

Bei den im folgenden aufgeführten biologischen Beispielen wurden folgende Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

A)

35

45

40 bekannt aus DE-A 2 361 084 und US-A 4 632 698 B)

50 bekannt aus DE-A 2 361 084 und US-A 4 632 698 C)

bekannt aus DE-A 2 361 084 und US-A 4 632 698

10 Beispiel A

5

20

Phaedon-Larven-Test

15 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

(1), (2), (32), (40), (278), (280), (290), (299).

Beispiel B

30 Plutella-Test

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Lösungsmittel: Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (32), (283), (299).

Beispiel C

45

Nephotettix-Test

50 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (Neophotettix cincticepa) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden

abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (32), (43), (290), (292), (299), (301).

5 Beispiel D

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant.
Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge
des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in %
Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrollen. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle

100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (32), (281), (283).

Beispiel E

25

20

10

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 I Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle

100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (32), (281), (283).

Beispiel F

45 Tetranychus-Test (OP-resistent)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit 50 der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration tropfnaß gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (281), (283).

Patentansprüche

3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

5 (I) 10

15

20

25

30

35

in welcher

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Υ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

für eine Zahl von 0-3 steht. n

R für Wasserstoff oder für die Gruppen -CO-R1, -CO-O-R2 oder für E®

steht, in welchen

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann,

gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

 \mathbb{R}^2 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Cycloalkyl steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht.

für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, В

oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebungen sind einen Carbocyclus bilden und

E[®] für ein Metallionäquivalent oder einen Ammoniumion steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

40

45

55

2. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

für C1-C6-Alkyl, Halogen, C1-C6-Alkoxy steht, Х

Υ für Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, Halogen, C1-C6-Alkoxy, C1-C3-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

> R für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel

> > -CO-R1 (lb) oder -CO-O-R2 (lc)

oder E^e (ld) 50

steht, in welchen

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl,

> $C_1-C_8-Alkoxy-C_2-C_8-alkyl, \quad C_1-C_8-Alkylthio-C_2-C_8-alkyl, \quad C_1-C_8-Polyalkoxy-C_2-C_8-alkyl-Polyalkoxy-C_2-C_8$ und Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann, steht,

		für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy-, c_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;
5		für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,
		für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₅-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
10		für gegebenenfalls durch Halogen- und $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl\text{-}substituiertes}$ Phenoxy- $C_1\text{-}C_6\text{-}alkyl\text{-}steht,}$
		für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl steht,
15	R²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl steht,
	Α	für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen steht, für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder
20		verzweigtes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₃ -C ₈ -Alkenyl, C ₃ -C ₈ -Alkinyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylthio-C ₂ -C ₈ -alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkyl-C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl, Hetaryl oder Aryl-C ₁ -C ₆ -alkyl steht,
25	В,	für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes oder verzweigtes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxyalkyl steht, oder
	A und B	gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind einen 3-8 gliedrigen Ring bilden oder
20	E•	für einen Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht
30		sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
	,	din-2,4-dion-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in welcher
35	X Y	für C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy steht, für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl steht,
	Z	für C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy steht,
	n R	für eine Zahl von 0-3 steht,
	n	für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel
40		-CO-R¹ (lb), -CO-O-R² (lc) oder E [®] (ld)
45	R'	steht, in welchen für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
50		für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
JU		für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_3 -Halogenalkyl-, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl steht,
EF		für gegebenenfalls duch Halogen- und C ₁ -C ₆ -Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
55		gegebenenfalls für durch Halogen- und $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl\text{-}substituiertes}$ Phenoxy- $C_1\text{-}C_5\text{-}alkyl\text{-}$ steht,

5	R²	für gegebenfalls durch Halogen, Amino und C_1 - C_4 -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_1_6 -Alkyl, C_2 - C_1_6 -Alkenyl, C_1 - C_1 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro-, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy-, C_1 - C_3 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl steht,
10	A	für Wasserstoff gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_1 - C_1 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_6 -alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder geebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Halogenalkyl- C_1 - C_4 -Alkoxy-Nitro , substituier-
15	B A und B	tes Aryl, Hetaryl oder Aryl-C ₁ -C ₄ -alkyl steht, für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₁ -C Alkoxyalkyl steht oder gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind einen 3-7-gliedrigen
20	E*	Ring bilden und für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
		sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
4,	2-And-purroli	din-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bis 3, in welcher
		für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
25	X	für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tertButyl, Fluor, Chlor,
	Υ	
		Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
	Z	für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tertButyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und
		Ethoxy steht,
30	n	für eine Zahl von 0-3 steht,
	R	für Wasserstoff (la) oder für die Gruppen der Formel
		-CO-R¹ (lb), -CO-O-R² (lc) oder E ^e (ld)
		stalit ta malahan
35		steht, in welcher für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl,
	R¹	tur gegebenentalis durch Fluor oder Chior substitutertes. C1-014-7-ikyr, 02-014-7-ikyr,
		C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylthio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxyl-C ₂ -C ₄ -alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
40		
		für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Nitro- substituiertes Phenyl steht,
45		für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₃ -alkyl steht,
		für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,
50		für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_4 -alkylsteht,
55	R²	für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl, Pyrimidyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl und Thiazolyloxy-C ₁ -C ₄ -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht

oder

für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Nitro-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-substituiertes Phenyl steht,

- für Wasserstoff gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₃-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, Nitro substituiertes Aryl, Pyridin, Imidazol, Pyrazol, Triasol, Indol, Thiazol oder
- B für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl steht, oder
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind ein 3-6 gliedrigen Ring bilden, und
- für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel I.
 - 5. Verfahren zur Herstellung von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der (I)

in welcher

Α

5

10

20

25

30

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff oder für die Gruppen

-CO-R1, -CO-O-R2

35

40

45

50

steht, in welchen

- R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
- für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- A für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, , Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl-, Haloalkyl-, Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht.

oder worin

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind einen Carbocyclus bilden und
 - E° für einen Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, dadurch gekennzeichnet,
- 55 daß man zum Erhalt von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionen bzw. deren Enolen der Formel (la)

in welcher A, B, C, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, (A)

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

und

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

R3 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert, (B)

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (lb)

$$\begin{array}{c|c}
R^{1}-C-O & X \\
\hline
R & Z_{n}
\end{array}$$
(1b)

in welcher A, B, X, Y, Z, R1 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (la),

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

5

10

15

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat

und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)

R1-CO-O-CO-R1 (IV)

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt,

(C)

25

30

20

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)

 $\begin{array}{c|c}
R^{2}O-C-O & X \\
\hline
R & Z_{n}
\end{array}$ (1c)

35

in welcher

A, B, C, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

40

Verbindungen der Formel (la)

45

50

55

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (V)

R2-O-CO-CI

(V) I

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfals in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)

in welcher X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formei (la)

in welcher X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)

Me_sOH_t (VI)

$$R^{5}$$
 R⁵ | R⁴-N-R⁶ (VII)

40 in welchen

5

10

15

20

25

30

45

50

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen, s und t für die Zahl 1 und 2 und

R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl

stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

- 6. Insektizide, akarizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 55 8. Verwendung von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern.
 - 9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und/oder akariziden und/oder herbiziden Mitteln, dadurch

gekennzeichnet, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



(1) Veröffentlichungsnummer: 0 456 063 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91106870.8

2 Anmeldetag: 27.04.91

(i) Int. CI.5: **C07D** 207/38, C07D 209/54, C07D 207/408, C07D 403/12, C07D 207/404, C07D 405/12, A01N 43/36

Priorität: 10.05.90 DE 4014941 08.03.91 DE 4107394

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.11.91 Patentblatt 91/46

 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 08.07.92 Patentblatt 92/28

(1) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

② Erfinder: Krauskopf, Birgit, Dr. Kicke 19 W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE) Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr. August-Kierspel-Strasse 151 W-5060 Bergisch Gladbach(DE) Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Gruenstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE) Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr. Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.

Kriescherstrasse 81 W-4019 Monheim(DE) Erfinder: Fischer, Reiner, Dr. Nelly-Sachs-Strasse 23 W-4019 Monheim 2(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr. **Unterbuescherhof 22**

W-5653 Leichlingen 1(DE)

(54) 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate.

(57) Es werden neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der allgemeinen Formel (I)

bereitgestellt, in welcher

für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht, X

Υ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

für eine Zahl von 0-3 steht, n

für Wasserstoff oder für die Gruppen R

-CO-R1, -CO-O-R2 oder E® steht, in welchen

R١ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Hetero-

atome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht,

oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind ei-

nen Carbocyclus bilden und

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

Die neuen Verbindungen der Formel (I) besitzen eine hervorragende herbizide, insektizide und akarizide Wirksamkeit.

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 91 10 6870

Kategorie	Keunzeichnung des Dokume	nts mit Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
Timegorie	der maßgeblic	ben Teile	Ansprock	ANMELDUNG (Int. CL5)
D,Y	US-A-4 632 698 (UNION C	ARBIDE CORPORATION) 30.	1-9	C070207/38
, l	Dezember 1986			C07D209/54
	Beispiel II, Spalte 7;	Verbindungen 1-18 in		C07D207/4D8
	Tabelle I			C070403/12
	* Spalte 4, Zeile 55 -	Spalte 5. Zeile 34 *		C070207/404
	* Spalte 5, Zeile 59 -			C07D405/12
		•		AD1N43/36
Y	US-A-3 272 842 (ELI LIL	LY AND COMPANY) 13,	1-9	
- 1	September 1966	·		
	Beispiel 2 : Anspruch 4			
	* Spalte 3, Zeile 23 -			
l	* Spalte 3, Zeile 43 -			
	* Spalte 4, Zeile 5 - Z			
		•		
Y	WO-A-8 804 652 (NIPPON S	SODA CO., LTD.) 30. Juni	1-9	
	1988			
	* das ganze Dokument *			
		-		
P.Y	EP-A-0 377 893 (BAYER A	G) 18. Juli 1990	1-9	
	* das ganze Dokument *	•		
		-		RECHERCHIERTE
P.Y	EP-A-0 415 185 (BAYER A	G) 6, März 1991	1-9	SACHGEBIETE (Int. CL5
1	* das ganze Dokument *	•	1 1	
		-		C07D
P.Y	EP-A-0 423 482 (BAYER A	G) 24, April 1991	1-9	AD1N
١ ١	* das ganze Dokument *	• • •		
		-		
D.A	DE-A-2 361 084 (UNION C	ARBIDE CORPORATION) 20.	1-9	
•	Jun 1 1974	•	1	
1	* das ganze Dokument *			
	•			
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurd	e für alle Patentansprüche erstelkt	1	
	Recharcheast	Abschießdetze der Recherche		Prother
	MUENCHEN	07 MAI 1992	HADT	RAMPE G.W.
	TOWN TOTAL TO	O1 18-7 133E	19-9/1	····· •. ···

EPO FORM 15th that (Posts)

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur

- E : Eiteres Patentiokument, das jedoch erst am oder nach dem Anneldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anneldung angeführtes Dokument L : ans andern Gründen angeführtes Dokument
- å : Mitglied der gielchen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument